
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906639 1

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1885.

Giessen,

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1887.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von J. Liebig von H. Kopp

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell, H. Klinger,
C. Laar, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, W. Roser,
H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1885.

I. Theil (enthaltend die allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.).

Giessen,

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1887.

pher, Chinone), Prof. Salkowski und Dr. Hotte (Säuren und Säureamide), Prof. Fittica (Sulfo säuren, Organometallverbindungen, organisch Phosphor- und Arsenverbindungen).

F. Fittica.

Für den vorliegenden ersten Theil des Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Prof. Naumann (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Prof. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Cam-

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

Allgemeines:

Metalloïde.

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen und Verwandtes:

Harnsäure und Abkömmlinge:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Amine der aromatischen Reihe:

Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine; Indigo:

Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Aldehyde der Fettreihe:

Aldehyde der aromatischen Reihe:

Organometallverbindungen:

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Ketone (Lactone):

Campher und Verwandtes:

Chinone:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

E. v. Ebner (1) schrieb einen interessanten Aufsatz über den Unterschied *krystallinischer* und anderer *anisotropischer Structuren*, auf welchen indeſs an diesem Orte nicht näher eingegangen werden kann.

O. Lehmann (2) berichtete über spontane, durch innere Kräfte hervorgerufene *Formänderungen* von *Krystallen*, die Er an dem *Chinonhydrodicarbonsäure-Diäthyläther* (3), der *Protocatechusäure* und dem *Chlorammonium* beobachtete. Läſst man eine heiſse Lösung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers in Anilin, welche durch Zusatz von Colophonium etwas verdickt wurde, krystallisiren, so fallen zunächst weiſse Blättchen von der Form eines Parallelogramms mit den Winkeln von 44 resp. 72° aus; sinkt nunmehr aber die Temperatur der Masse bis zu einem noch nicht näher festgestellten Punkte, so scheidet sich der Körper in Gestalt eines gestreckteren Parallelogramms (Winkel 60 und 82°) und zwar auſserdem mit blaſsgrüner Färbung aus. Bei dieser Formverschiebung bleibt jedoch eine der Haupt-

(1) Monatsh. Chem. **6**, 48; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **91**, 34. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 173. — (3) JB. f. 1882, 895.

schwingungsrichtungen der Krystalle ungeändert. Erwärmt man sodann, so stellt sich die ursprüngliche Form der letzteren allmählich wieder her. — Protocatechusäure scheidet sich aus heifser wässeriger Lösung zunächst in prismatischen asymmetrischen Krystallen mit fast gerader Endfläche aus, welche letztere sodann aber während der Abkühlung allmählich eine Schiefe von 55° und darüber hinaus annimmt. — Die Krystallisation von Salmiak (aus mit Cadmiumchlorid verunreinigten Lösungen) geht zwar nicht gleich den obigen Erscheinungen vor sich, aber doch in einer damit vergleichbaren Weise. Man erhält nämlich Würfel, deren Seitenflächen stark gekrümmt sind und die, sich selbst überlassen, nach einiger Zeit in ein heftiges Zucken gerathen, so dafs er manchmal zerspringt, wonach die Seitenflächen nunmehr gerade resp. eingebogen erscheinen. — Anschliefsend an obige Besprechungen ergeht sich Derselbe noch über die Theorie der *physikalischen Isomerie* (1) sowie *Trichtenbildung* (2), worin jedoch neue Gesichtspunkte nicht erörtert werden.

Aus einem Aufsatz von L. Wulff (3), betitelt : „Wachsen die *Krystalle* nur durch *Juxtaposition* neuer *Molekeln?*" sind nachstehende Schlufsfolgerungen hervorzuheben : 1) Bei der Beobachtung von wachsenden mikroskopischen Krystallen findet man keine Neuauflagerung von Zwillingslamellen. Diese entstehen daher im statu nascendi der Complexe oder durch Druck oder Temperaturänderungen. 2) Jeder Krystall, der durch ausschliefsliche Juxtaposition gewachsen ist, mufs im Innern ein Wachsthumscentrum zeigen, bei dem entweder die ersten Molekeln des Individuums oder sämmtlicher einzelnen Individuen vereinigt liegen. 3) Wo ein solches Wachsthumscentrum nicht vorhanden ist oder nicht vorhanden sein kann, ist eine Entstehung lediglich durch Juxtaposition nicht möglich. 4) Neben der Juxtaposition dürften folgende Vorgänge zu berücksichtigen sein :

(1) Laubenheimer, JB. f. 1876, 7 f.; Lehmann, JB. f. 1877, 11, 31 ff. — (2) Siehe die JB. f. 1877, 4 ff. besprochene Abhandlung. — (3) Zeitschr. Kryst. **10**, 374 bis 389.

a) eine Interposition von Molekel-Schichten; b) eine Umlagerung von Molekeln am Orte, eine symmetrische Umlagerung von Molekelflächen, längs der Zwillingsbegrenzung, oder eine Parallelverschiebung von Molekeln; c) eine Wanderung der Molekeln in den Hohlräumen mittelst partieller Lösung der Krystallsubstanz. 5) Die Wachsthumsvorgänge an der Oberfläche sind nicht nur von der Lagerung des inneren Kerns abhängig, sondern dieselben üben bis tief ins Innere hinein zwingende orientirenden Wirkungen aus, die zu wesentlichen Veränderungen des Inneren selbst führen können.

E. Blasius (1) beschrieb eine Reihe von *Zersetzungsfiguren* (Aetzfiguren, Verwitterungsfiguren) und zwar: Verwitterungs- und Aetzfiguren am *Alaun*, Aetzfiguren am quadratischen *schwefels. Nickel*, Aetzfiguren und Verwitterungsfiguren am *schwefels. Magnesium*, dem rhombischen Nickelsulfat und am *schwefels. Eisen*, Verwitterungsfiguren am *Gyps* sowie *schwefels. Kupfer* und endlich Zersetzungsfiguren am *schwefels. Magnesium-Ammonium*. Näher auf den Inhalt der Abhandlung einzugehen ist hier nicht der Ort.

G. G. Stokes (2) beobachtete an Krystallen von *chlors. Kalium* einen Fall von sogenannter *krystallinischer Reflexion*. Dieselben waren iridisirend und zeigten einen intensiven Farbenglanz im reflectirten Licht, eine Farbenveränderung mit dem Einfallswinkel sowie augenscheinliche Abwesenheit von Polarisation der reflectirten Farben. Im Uebrigen erschienen die Krystalle dünn, zerbrechlich und ziemlich klein. Es scheint, daſs der Farbenglanz von innerer Reflexion herrührte, deren Sitz in einer dünnen Zwillingsschicht gelegen war.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

H. Carrington Bolton (3) veröffentlichte einen Katalog über periodisch erscheinende *chemische Zeitschriften*.

(1) Zeitschr. Kryst. **10**, 221. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 174 bis 185. — (3) N. Y. Acad. Ann. **3**, 159 bis 216.

Berthelot (1) hat ein sehr gelehrtes Werk unter dem Titel : les Origines de l'Alchimie erscheinen lassen, welches die Herkunft der *Alchemie* nach griechisch-ägyptischen Quellen des Eingehenden beleuchtet, über die Zeichensprache der *Alchemisten* sorgfältige Studien bringt, die hervorragenden derselben bespricht, die Zubereitung der Metalle und ihre sogenannte Tingirung beschreibt und endlich die alchemistischen Theorien resp. ihre Schulen ausführlich bespricht. — Von dem Werke sind mehrere Auszüge (2) in verschiedenen Zeitschriften erschienen.

Eine von M. N. Teplow (3) aufgestellte „*Schwingungsknoten-Theorie*" der *chemischen Verbindungen* geht aus von einer eigenthümlichen Ansicht über das Wesen des *elektrischen Zustandes* (= dem Resultat eines anomalen Zustandes in den Schwingungen des *Lichtäthers*) und drückt sich sodann folgendermafsen aus : Alle uns umgebenden Gegenstände, d. h. alle chemischen Körper, bestehen aus passivem Stoffe, der von einem activen Mittel umspült und durchdrungen wird. Dieses Mittel ist der Lichtäther, dessen Activität in seiner von Ewigkeit her unabnehmbaren schwingenden Bewegung besteht. Die lebendigen Kräfte dieser Schwingungen dienen sowohl als Quelle als auch zur Aufnahme aller *Energien*. Hiernach werden die *Elemente* nach dem Grade ihrer elektrischen Activität eingetheilt und den ihnen innewohnenden Atomen eine bestimmte Structur gegeben, welche sodann durch Schwingungsknoten des elektrischen Ausflusses verknüpft werden. Näher auf den Inhalt der überaus hypothetischen „Theorie" einzugehen, ist hier nicht der Ort.

E. Czyrniański (4) hat Seine (5) Theorie (*chemisch-physische Theorie*, aus der Anziehung und Rotation der *Uratome* abgeleitet) ausführlich veröffentlicht. Dieselbe beruht auf der

(1) Les origines de l'Alchimie, Paris, G. Steinheil; die Ankündigung findet sich in Compt. rend. **100**, 585. — (2) Ann. chim. phys. [6] **4**, 370; Monit. scientif. [3] **15**, 446; Bull. soc. chim. [2] **43**, 538. — (3) St. Petersburg, 1885 (72 Seiten). — (4) Krakau, 1885 (48 Seiten). — (5) JB. f. 1863, 8; f. 1868, 6.

Annahme kleinster Theilchen (Uratome), welche ihr Wesen durch allgemeine Massenanziehung nicht nur, sondern außerdem durch rotirende Bewegung bekunden derart, daß sich diese beiden Eigenschaften beeinflussen und ergänzen. *Moleküle* sind jedoch nach Ihm kleinste physikalische (mechanische) Bestandtheile der Körper, welche keine eigene chemische Bewegung, wohl aber eine gewisse Anziehungskraft besitzen, die im Allgemeinen für jedes Molekül eine constante Gröſse bildet; dieselben entstehen durch Vereinigung von zwei Uratomen. Drei Uratome bilden dagegen vereinigt ein *Radical*, vier wieder ein (höheres) Molekül u. s. w.

W. C. Wittwer (1) veröffentlichte eine Schrift : Grundzüge der *Molekular-Physik* und der *mathematischen Chemie*, deren Inhalt früher (2) schon angedeutet wurde.

In ausführlicher Mittheilung sowie Fortsetzung Seiner (3) Versuche über die *Verzögerung* einer *chemischen Wirkung* durch inactive Substanzen, zeigte J. J. Hood (4), daſs auch Lithium- und Cadmiumsulfat auf die Oxydation des *Eisensulfats* durch Kaliumchlorat verzögernd einwirken. Das Gleiche gilt von den Chloriden : Chlornatrium (kaum), Chlorkalium und Chlorammonium, während Chlorzink, Chlormagnesium und Chlorcadmium im Gegentheil die Oxydation beschleunigen.

H. E. Armstrong (5) hielt einen Vortrag über *chemische Wirkung*, der indeſs, weil er keine neuen Daten enthält, hier nur erwähnt werden kann.

Einem recht beherzigenswerthem Aufsatz von G. H. Madan (6) zufolge sind chemische Gleichungen für den Vortrag zweckmäſsig nach allgemeinen allgebraischen Ausdrücken d. h. mit unbestimmten Gröſsen zu formuliren und letztere sodann aus den Zersetzungsproducten zu berechnen. — Hierzu machte J. Bottomley (7) die Bemerkung, daſs Er diese Methode schon seit längerer Zeit benutzt habe.

(1) Stuttgart, 1885 (198 Seiten). — (2) JB. f. 1880, 3; f. 1882, 3. — (3) JB. f. 1882, 11. — (4) Phil. Mag. [5] **20**, 444 bis 456. — (5) Monit. scientif. [3] **15**, 1115. — (6) Chem. News **51**, 265. — (7) Daselbst **52**, 23 (Corresp.).

C. Laar (1) schrieb einen Aufsatz über die „Möglichkeit mehrerer *Structurformeln* für dieselbe chemische *Verbindung*“ in welchen Verbindungen Er sich verschiedene Ruhelagen für ein bestimmtes atomistisches System denkt, das je nach diesen nur zeitweilig vorhandenen Verschiedenheiten im gegebenen Momente sich verschieden verhalten kann. — Neu ist in dem Aufsatz, dafs die darin niedergelegten Ideen als neu vorgetragen werden, während sie schon in der ursprünglichen, von Dalton (2) herrührenden Atomlehre enthalten sind. Denn es ist nicht einzusehen, warum, wenn die Atome, wie ursprünglich angenommen, in den Molekülen gegeneinander schwingen, sie auch nicht einmal aus einer bestimmten Gleichgewichtslage in eine andere übergehen sollten. Tritt aber diese Anschauung in den Vordergrund, so können Isomerien allgemein nach den herrschenden Structurlehren nicht mehr gedeutet werden *(F.)*.

Gegen die Hypothese von Bardsky (3), dafs die *Molekularanziehungskraft* von der *Temperatur* unabhängig sei, führt A. Sokoloff (4) aus, dafs dieselbe in der Allgemeinheit durchaus nicht zulässig sei. Denn 1) lassen sich die Molekularkräfte keineswegs (bei festen und vor Allem krystallinischen Körpern nicht) allgemein auf einen constanten und normalen Oberflächendruck zurückführen; und 2) ist die Ansicht vom Standpunkte der kinetischen Theorie nur dann zulässig, wenn a) die Anzahl der Moleküle in den Anziehungsphären (nach Laplace) sehr grofs ist und deren Vertheilung gleichförmig bleibt, sowie, wenn b) die Gesammtdauer der Molekularstöfse nicht zu beträchtlich ist. Erstere Bedingung aber wird nur bei Flüssigkeiten und nicht allzu verdünnten Gasen erfüllt, während die zweite bei Flüssigkeiten nicht strenge gelten kann.

In Fortsetzung Seiner (5) Untersuchungen über das Verhalten fester *Körper* gegen *Lösungen* kam J. Thoulet (6) zu dem Resultat, dafs die Einwirkung derselben fast momentan

(1) Ber. 1885, 648. — (2) New System of chemical Philosophy, Manchester 1827, neue Ausgabe, London 1842. — (3) JB. f. 1884, 11. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 5. — (5) JB. f. 1884, 11. — (6) Compt. rend. **100**, 1002.

erfolgt. Er liefs, um dies zu constatiren, je 50 ccm *Chlorbaryum* in drei Gefäfse fliefsen, von welchen ein jedes 125 g fein gepulverten und mit Säuren sowie Wasser gewaschenen Quarz (von Madagascar) enthielt und analysirte sodann die Filtrate in einem Zeitraum von (nach) 5 Minuten bis 744 Stunden. Er fand dabei, folgender Tabelle gemäfs, dafs schon nach 5 Minuten (bis 48 Stunden) das Maximum der Absorption von Chlorbaryum erreicht war :

Dauer der Einwirkung	Menge des Chlorbaryums, die in 1000 g Flüssigkeit enthalten war :	
	I.	II.
(ursprüngliche Lösung)	150,70	150,76
5 Minuten	—	150,52
2 Stunden	150,60	—
24 „	150,51	—
26 „	—	150,52
48 „	150,47	150,53
72 „	150,50	—
173 „	—	150,99
243 „	—	150,77
291 „	—	150,64
744 „	—	150,80

Später wird allmählich wieder die ursprüngliche Lösung regenerirt. — Ferner konnte festgestellt werden, dafs die Anziehung direct proportional der Oberfläche des eingetauchten festen Körpers war. Auch hierzu wurde Quarz verwendet und zwar in Körnern verschiedener Gröfse : von 0,45, 0,25 und 0,05 mm radius. Es zeigte sich, dafs eine Lösung, welche ursprünglich auf 1000 g 133,47 g Chlorbaryum enthielt, nach Einwirkung der Quarzkörner (125 g) mit 0,45 mm rad. 133,38 g, nach derjenigen von 0,25 mm 133,33 g und nach der von 0,05 mm 132,87 g $BaCl_2$ (auf 1000 g) im Liter aufwies. Da nun das Gewicht der Körner gleich, die Oberfläche für die feineren gröfser war, so ergab sich damit das ausgesprochene Resultat.

W. Müller-Erzbach (1) veröffentlichte zwei Abhandlungen über die Wirkungsweite von der *Molekularkraft* der

(1) Berl. phys. Ges. Verh. 1885, 8; Rep. Phys. (von Exner) **21**, 542.

Adhäsion (1), woraus folgendes zu entnehmen ist. *Eisenoxyd* (aus dem Hydrat durch Erhitzen auf Rothgluth bereitet) zeigt bei gewöhnlicher Temperatur ein ziemlich starkes Absorptionsvermögen für Wasserdampf, das jedoch nach einigen Tagen noch nicht völlig beendet ist (2); viel stärker ist aber das Absorptionsvermögen desselben für *Schwefelkohlenstoff* (bei neuntägiger Dauer des Versuchs) und zwar berechnete Er (aus der Dicke der aufliegenden Schicht, die selbst wieder durch Messung der Oberfläche und Wägung des absorbirenden + dem absorbirten Medium berechnet wurde), daſs auf einen Abstand von 0,001 mm mindestens das Eisenoxyd die Moleküle des Schwefelkohlenstoffs durch gegenseitige Adhäsion zu binden vermag. *Thonerde* absorbirt noch stärker als Eisenoxyd, so daſs dieselbe den Wasserdampf in einer Entfernung von mindestens 0,0015 mm, den Schwefelkohlenstoff in einer solchen von mindestens 0,0017 mm zu binden vermag. Es wurden von 280 mg Thonerde 124 mg Wasser, von 176 mg einer stärker erhitzten (also von geringerem Gehalt an Hydratwasser) 86 mg Wasser absorbirt. Um darzuthun, daſs der Vorgang nicht als Diffusionsbewegung aufzufassen ist, wurden die Oxyde mit dem adhärirenden Schwefelkohlenstoff in Wasser geworfen, wonach dieser sich in Tropfenform abschied, demzufolge „adsorbirt" war. Diese Adsorption vollzieht sich mit stetiger Abnahme und allmählichem Abschluſs genau wie die eines gewöhnlichen Gases. Eine mit Wasserdampf ziemlich gesättigte Thonerde nahm auch noch etwas Schwefelkohlenstoff auf und diente Ihm dieſs als Beweis dafür, daſs die Adhäsion nicht nur bei unmittelbarer Berührung, sondern auch noch auf gewisse Entfernungen hin wirksam ist, denn der Schwefelkohlenstoff liegt bei einer derartigen Thonerde nicht unmittelbar auf, sondern über und an der Grenze des Wasserdampfs. Je dicker diese Wasserschicht, je dünner ist die des Schwefelkohlenstoffs. Folgende Tabelle giebt die Adhäsion (bei gewöhnlicher Temperatur) in Ausdrücken, zunächst

(1) Vgl. Quincke (Capillarität), JB. f. 1869, 29 f. — (2) Vgl. Bunsen: Adhäsion der Kohlensäure an Glas, JB. f. 1883, 76 f.

1 — s, wo s die relative Spannung bedeutet und also die Kraftwerthe zwischen den Grenzen 0,40 und 1 liegen; sodann nach van't Hoff, welcher (1) aus der Vergleichung des bei Salzlösungen beobachteten endosmatischen Drucks mit ihrer Dampfspannung eine Formel ableitete, welche die chemische Anziehung nach atm durch den Ausdruck 10,5 T log S/S_z bestimmt. In diesem bedeutet T die absolute Temperatur, S die Spannkraft des freien und S_z die des gebundenen Wassers; derselbe enthält den mit 1/s gleichen Werth S/S_z. Für die Auswerthung der kleinsten Spannungen wurde die zu gleicher Spannungsverminderung für ein constantes Wassergewicht erforderliche Schwefelsäure (in g ?) in Rechnung gebracht :

Mittlere Entfernung der Schichten	Quadrate der Entfernung	Anziehung			Reciproke Werthe nach den drei vorhergehenden Reihen mit		
		Nach dem Spannungsverluste 1—s	nach van't Hoff	Nach den Mengen der gleich wirksamen Schwefelsäure	$^1/_{0,40}$	$^1/_{671}$	$^1/_{63,9}$
					als Einheit		
1	1	0,40	671 atm	63,9	1	1	1
0,93	0,86	0,45	786	69,8	0,89	0,86	0,90
0,80	0,64	0,53	992	80,8	0,76	0,68	0,79
0,68	0,46	0,56	1080	86,2	0,71	0,62	0,74
0,56	0,31	0,62	1270	97,6	0,64	0,53	0,65
0,51	0,26	0,71	1626	116,9	0,56	0,41	0,55
0,44	0,19	0,79	2050	127,1	0,52	0,32	0,50
0,41	0,17	0,89	2899	197,6	0,45	0,23	0,32
0,37	0,14	0,92	3316	233,3	0,44	0,20	0,28
0,33	0,11	0,95	3934	271,8	0,42	0,17	0,23
0,28	0,08	0,975	4838	405,1	0,41	0,14	0,15
0,26	0,07	0,986	5594	499,2	0,41	0,12	0,128
0,26	0,07	0,994	6712	640,8	0,40	0,10	0,10
0,25	0,06	0,997	7620		0,40	0,09	

Aus der Tabelle geht vor Allem hervor, daſs die Adhäsion des Wassers um so langsamer abnimmt, je mehr seine Entfernung wächst, und zwar zeigt es sich ferner, daſs die Anziehungen nicht einfach central wirken, sondern mit abnehmender Entfernung nach immer höheren Potenzen derselben abnehmen.

Kayser (2) machte zu den obigen Untersuchungen die

(1) Etud. d. dynam. chim. S. 183. — (2) Berl. phys. Ges. Verh. 1885, Nr. 5, S. 29.

Bemerkung, dafs nach Seiner Ansicht die Dichte der adsorbirten *Gas*schichten an feste *Körper* continuirlich von diesen aus abnehme, somit auch die verdichtende Kraft regelmäfsig abnehme; wogegen Müller-Erzbach (1) betont, dafs der feste Körper nicht nach den Dichtigkeitsverhältnissen, sondern nach seiner übrigen physikalischen und namentlich chemischen Beschaffenheit das Gas anziehe.

Berthelot (2) besprach einige Umsetzungen zwischen *Chromsäure* mit *Phosphorsäure*, *Borsäure*, *Cyanwasserstoffsäure* sowie *Phenol*, welche äufserlich durch den Umschlag der Farbe des sauren chroms. Kaliums in neutrales Salz resp. umgekehrt, im Uebrigen aber durch *thermische* Daten erkannt wurden. Hiernach zerlegt sich die freie Phosphorsäure mit neutralem Kaliumchromat nach der Gleichung $2\,H_3PO_4 + 3\,K_2CrO_4 = 2\,KH_2PO_4 + K_2Cr_2O_7 + K_2CrO_4 + H_2O$ (+ 3,42 cal bei 8°), das sogenannte neutrale (einfach saure) *Natriumphosphat* mit Kaliumdichromat in folgender Weise : $2\,Na_2HPO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,NaH_2PO_4 + K_2CrO_4 + Na_2CrO_4$ (— 0,28 cal bei 8°). Neutrales Kaliumchromat reagirt nicht auf Phenol; *Phenolkalium* wird aber umgekehrt durch das Dichromat völlig in Phenol zurück verwandelt : $2\,C_6H_5OK + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,C_6H_6O + 2\,K_2CrO_4$ (+ 3,61 cal). Analog ist es mit dem Verhalten des Chromats resp. Dichromats gegen Cyanwasserstoff resp. *Cyankalium* : $2\,KCN + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,CNH + 2\,K_2CrO_4$ (+ 8,66 cal). Borsäure reagirt gegen Kaliumchromat, ebenso wie umgekehrt *bors. Natrium* mit Kaliumdichromat. — Ferner wurde noch Phenol mit dem neutralen (Na_3PO_4) als auch dem einfach sauren Natriumphosphat (Na_2HPO_4) zusammengebracht, wobei es sich zeigte, dafs es auf ersteres unter Entstehung des letzteren, auf dieses kaum reagirte; auf Cyanwasserstoffsäure endlich reagirt Phenolkalium sowohl unter Bildung von Cyankalium wie dieses umgekehrt auf Phenol unter Rückbildung der ersteren.

(1) Berl. phys. Ges. Verh. 1885, Nr. 5, S. 31 f. — (2) Compt. rend. **100**, 207; Ann. chim. phys. [6] **6**, 506; Bull. soc. chim. [2] **43**, 530.

W. Ostwald (1) setzte Seine (2) Studien zur *chemischen Dynamik* mit der *Inversion des Rohrzuckers* (3) fort. Er untersuchte nunmehr die Einwirkung der verdünnten Säuren, die aber längere Beobachtung erforderten und wodurch Er Pilzwucherungen, die in der Zuckerlösung auftraten, durch Zusatz von Petroleum und Campher vorbeugen mufste. Diese Mittel waren die einzig zulässigen, da die Versuche mit anderm Antisepticis (Sublimat, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w.) dadurch ausgeschlossen waren, dafs sie theils die Zuckerlösung invertirten, theils in der Zuckerlösung selbst eine Zersetzung erfuhren. Demzufolge verfuhr Er derart, dafs er in die Vorrathflasche, welche die zu verwendende (20procentige) Zuckerlösung enthielt, einige Stückchen Campher gab und die Korkstopfen, welche zum Verschlufs der im Thermostaten stehenden Versuchsgläschen dienten, mit Petroleum tränkte. Die zur Untersuchung dienenden Säuren wurden in normaler resp. fünftel- oder fünfzigstel-normaler Lösung mit dem gleichen Volum Zuckerlösung in Umsetzung gebracht, so dafs die schliefslichen Verdünnungen halb-, zehntel- und hundertstel-normal waren. In folgender Tabelle sind unter I der Mittelwerth der Gröfse c.a gegeben (in welcher a das Säureäquivalent im Liter der Lösung und c die Constante der Inversionsgeschwindigkeit bedeutet), unter II die äquivalente *elektrische Leitungsfähigkeit* einer gleich verdünnten Säure in willkührlicher Einheit, unter III das Verhältnifs beider. Die Säuren sind für gleiche Mengen mit der Verdünnung resp. 2,10 und 100 berechnet :

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 307. — (2) JB. f. 1882, 520; f. 1883, 15, 18. — (3) JB. f. 1884, 20.

Säuren:	Verdünnung	c.a I	II	III
Ameisensäure . .	2	0,663	6,51	9,8
	10	1,352	13,96	10,3
	100	3,72	40,4	10,9
Essigsäure . . .	2	0,201	1,925	9,6
	10	0,430	4,396	10,2
Propionsäure . .	2	0,1542	1,462	9,48
	10	0,3410	3,516	10,31
	100	0,974	11,11	11,41
Buttersäure . . .	2	0,1582	1,459	9,23
	10	0,3616	0,706	10,25
	100	1,003	11,63	11,60
Bernsteinsäure . .	2	0,242	2,40	9,93
	10	0,536	5,40	10,07
	100	2,016	21,36	10,60

Die Zahlen unter III zeigen, dafs das Verhältnifs von I zu II ziemlich constant, aber im allgemeinen von zunehmender Gröfse ist. Vorstehend untersuchte fünf schwache Säuren zeigen somit sämmtlich ein charakteristisches starkes Ansteigen des *Reactionscoëfficienten* (c.a). Hierzu im Gegensatz nehmen die Coëfficienten der starken Säuren (siehe die nachfolgende Tabelle) mit steigender Verdünnung nicht nur nicht zu, sondern sogar etwas ab; die elektrische Leitungsfähigkeit steigt dagegen etwas und in Folge dessen, wie in obiger Tabelle, steigt das Verhältnifs beider Gröfsen:

Säuren:	Verdünnung	c.a I	II	III
Salpetersäure . .	2	40,2	293	7,29
	10	33,1	319	9,64
	100	31,7	333	10,54
Chlorwasserstoffsäure	2	41,0	294	7,17
	10	33,4	326	9,76
	100	31,3	334	10,67
Bromwasserstoffsäure	2	44,7	301	6,71
	10	34,1	328	9,62
	100	31,8	343	10,80
Schwefelsäure . .	2	21,3	183	8,65
	10	20,8	208	10,00
	100	26,5	275	10,38

Vorstehende, sich gleichmäſsig abwickelnde Resultate lieſsen sich übrigens nur bei Anwendung einer gleichartig verdünnten Rohrzuckerlösung erzielen, in welcher also für den verschwindenden Rohrzucker die gleiche Menge Invertzucker entsteht; nicht aber, wenn von vornherein verschiedene Mengen Rohrzucker zur Anwendung kamen. Folgende Tabelle giebt die Gröſsen c.a (Mittelwerthe) bei verschiedenen Mengen Zucker an, sowie auſserdem noch die Constante c (Inversionsconstante). Aus der letzteren ersieht man, daſs durchaus nicht, wie füglich hätte vorausgesetzt werden können, in den einzelnen Proben die Inversionsgeschwindigkeit gleich war.

Zuckermenge	c . a *)	c
40 Proc.	29,20	58,32
20 „	22,92	45,74
10 „	20,69	41,26
4 „	19,19	38,29.

*) Höchste Mittelwerthe von zwei Versuchsreihen.

Hiernach muſs offenbar die *Inversion* des *Rohrzuckers* mit Nebenwirkungen verbunden sein, welche letztere um so intensiver zu Tage treten, je concentrirter die Lösungen sind.

J. U. Lloyd (1) beobachtete wie Bayley (2), daſs man im Stande ist, durch *Capillarwirkung* aus *Salzlösungen* mittelst *Filtrirpapier* die entsprechenden Salze auszuziehen. Ersterer construirte für diesen Zweck einen kleinen Apparat, bestehend aus zwei nebeneinander aufgestellten Cylindern, von denen der eine die Lösung enthält, der andere leer ist und die durch ein bogenförmiges Stück Filtrirpapier mit einander verbunden sind. Das eine Ende des letzteren taucht in die Lösung, das andere ragt frei in den leeren Cylinder, in welchen auf die Art nur reines Wasser (resp. das Lösungsmittel) hinabflieſst. Man kann aber auch in gleicher Weise *Flüssigkeiten* von verschiedener Capillargeschwindigkeit von einander trennen, z. B. Farbstofflösungen, sowie endlich *Dissociations*erscheinungen zu Wege bringen, lediglich mit Hülfe von Filtrirpapier. — Hierzu machte

(1) Chem. News **51**, 51. — (2) JB. f. 1878, 1054.

Th. Bayley (1) eine Bemerkung, unter Hinweis auf Seine früheren (2) Beobachtungen. — Ein Anonymus (3) wies ferner auf eine Arbeit von Goppelsröder (4) hin, welcher schon im Jahre 1861 Lösungen von Anilinfarben aus ihrem Lösungsmittel mittelst Filtrirpapier abgeschieden habe.

R. S. Dale (5) beschrieb die äufseren Erscheinungen, welche auftreten, wenn Lösungen von Substanzen, die sich gegenseitig *zersetzen*, durch *Capillarröhren* mit einander in Berührung kommen. Allgemein beobachtete Er hierbei das Auftreten einer wirbelnden Bewegung, von „Wirbelringen". — Diese Erscheinung wird von Th. Hart (6) auf die vereinigte Wirkung dreier Kräfte, der Adhäsion, Cohäsion und der Schwerkraft zurückgeführt.

In einem Aufsatz, betitelt : über einen besonderen Fall von *katalytischer Wirkung* kommt Lorin (7) auf Seine frühere Arbeit (8) über die Darstellung der *Ameisensäure* aus Oxalsäure zurück, deren Bildung nach Ihm in erster Linie keineswegs auf derjenigen eines Ameisensäure-Glycerinates beruht. Namentlich gegenüber v. Romburgh (9) führt Er aus, dafs das Diformin des Glycerins nicht speciell bei der Reaction auftrete, sondern dafs aufser diesem sowohl das Mono- als auch das Triformin hierbei sich bilde. Der Hauptsache nach ist daher die Bildung der Ameisensäure aus Oxalsäure auf sogenannte Katalyse (10) zurückzuführen.

F. Urech (11) hat Seine (12) Untersuchungen über den Einflufs des Verdünnungsmittels auf die *Geschwindigkeit chemischer Reactionen* und zwar betreffend die Reduction Fehling'scher Lösung durch *Glucose* fortgesetzt. Er fand, dafs Seine frühere Meinung, es nehme die Reactionsgeschwindigkeit mit zunehmender Wassermenge stark ab, allgemein nicht aufrecht zu erhalten

(1) Chem. News **51**, 82 (Corresp.). — (2) JB. f. 1878, 1054. — (3) Chem. News **51**, 141 (Corresp.). — (4) JB. f. 1862, 683. — (5) Chem. News **51**, 58 (Ausz.). — (6) Daselbst **51**, 94 (Corresp.). — (7) Compt. rend. **100**, 282. — (8) JB. f. 1881, 665. — (9) Daselbst 1881, 508. — (10) Vgl. JB. f. 1874, 46; f. 1875, 16 f. — (11) Ber. 1885, 94. — (12) JB. f. 1882, 1119 f.; f. 1883, 1619; f. 1884, Glycoside.

sei, namentlich nicht bei gröſserer als der dreifachen Verdünnung und längerer Versuchsdauer. Zudem wurde constatirt, daſs selbst bei sehr groſser Verdünnung nur sehr wenig *Kupferlösung* unreducirt blieb. In der folgenden Tabelle sind die bezüglichen Resultate zusammengestellt :

Reduction mittelst *Dextrose* (Temperatur 12,5°) :

Stunden	Einfach (Normal)	Dreifach	Vierfach	Fünffach	Sechsfach
13	11,24	11,18	11,29	9,67	8,63
28	28,65	27,93	23,50	21,83	20,70
51	48,37	50,68	45,11	40,67	37,94
79	68,73	70,09	63,90	62,39	57,30
123	79,88	82,56	79,28	80,13	78,84
171	89,42	91,77	90,27	89,89	88,94
291	96,39	98,20	97,11	97,77	99,42
411	100	100	99,97	99,18	100.

Für diese und die nachfolgenden Serien wurde die Berechnung nach der ausgeschiedenen Menge Kupferoxydul bewirkt. Die in der Fehling'schen Lösung enthaltene Wassermenge ist als „einfach" bezeichnet und die weiteren Verdünnungen sind hierauf bezogen. In folgenden Tabellen ist allerdings ein Einfluſs der Verdünnung eher zu erkennen :

Reduction mittelst *Dextrose* (Temp.=17°) ; mittelst *Invertzucker* (Temp.=17°) :

Stunden	Einfach	Dreifach		Fünffach	Einfach	Dreifach	Fünffach
6	11,12	8,24	6,08	2,88	24,61	13,59	9,47
13	23,38	19,77	19,40	14,19	47,27	32,13	22,76
23	37,90	34,72	35,05	27,83	64,37	53,45	40,68
45	57,47	57,88	59,69	43,30	78,55	78,17	67,13
79	73,15	75,08	76,40	62,68	87,32	89,62	82,13
129	85,55	85,96	87,32	75,05	94,67	95,37	88,64

Auſserdem fand Er in Widerspruch mit der Guldberg-Waage-schen (1) Theorie der Massenwirkung, daſs es für den Verlauf der Reaction nicht gleichgültig war, ob das eine der reagirenden

(1) JB. f. 1879, 22.

Ingredienzien (Zucker) oder das andere (alkalisches Kupfersulfat-Seignettesalz) vermehrt wurde. Letzteres übt einen (bei gleichzeitiger entsprechender Vermehrung des Lösungswassers) nur sehr geringen vergröfsernden Einflufs auf die Geschwindigkeitsconstante aus, während im Gegentheil der Zucker denselben erheblich vergröfsert. Dies zeigt folgende Tabelle, in welcher die Serie I reductionsäquivalente Mengen Dextrose und alkalisches Kupfersulfat-Seignettesalz, Serie II die dreifache Menge Dextrose und Serie III die dreifache Menge Kupfersalz gegenüber I enthielt. Die bei 11° ausgeschiedenen Quantitäten von Kupferoxydul betrugen :

Stunden	I	II	III
12	3,55	11,25	5,65
30	11,97	36,58	16,47
54	23,52	78,45	30,66.

Auch sonst ergab sich in keiner Weise eine einfache Gesetzmäfsigkeit für die Wirkung eines entweder an der Reaction theilnehmenden oder eines neutralen Körpers, z. B. Terpentinöl, welches sich in geringer Menge mit Fehling'scher Lösung mischen läfst. Die von Guldberg und Waage (1) gefundene Regel ist daher, wie auch von anderer Seite gefunden wurde (2), nur eine scheinbare Gesetzmäfsigkeit.

W. Spring (3) veröffentlichte in Rücksicht auf die Arbeit von Potilitzin (4), die Verdrängung des *Chlors* durch Brom betreffend, einige schon vor Jahren von Ihm (Spring) gemachte Versuche, welche aussagen : dafs *Stickstoff* aus *Chlorblei*, welches auf 400 bis 500° erhitzt war, einen schwachen, aber regelmäfsigen Strom von Chlor entbindet; dafs ferner *Kohlensäure* und *Sauerstoff* eine ähnliche Wirkung ausüben, nur mit dem Unterschiede, dafs letzterer natürlich Bleioxyd bildet. Bei 110° wird Chlorblei schon durch Wasserdampf, wenn auch langsam, unter Entstehung von Salzsäure zersetzt; bei 150° entweicht diese reichlicher und beim Schmelzpunkt des ersteren erhält man sie daraus in grofser

(1) JB. f. 1879, 22. — (2) Vgl. z. B. Spindler, JB. f. 1884, 30 ff. — (3) Ber. 1885, 344. — (4) JB. f. 1884, 26 ff.

Menge. Aus folgenden *basischen Salzen* des Chlorblei's wurde durch Wasserdampf bei folgenden Temperaturen Salzsäure entbunden : $PbO . PbCl_2$ bei 140 bis 200°; $2PbO . PbCl_2$ bei 312 bis 335°; $3PbO . PbCl_2$ bei 420 bis 450°; $4PbO . PbCl_2$ bei 500 bis 550°; $5PbO . PbCl_2$ bei der höchsten Hitze des Ofens. — *Chlorkalium* sowie *Chlornatrium* werden (innerhalb eines Platinschiffchens) durch Wasserstoff bei Rothgluth zu Salzsäure und *Kalium* resp. *Natrium* zerlegt, welche Metalle mit dem *Platin* sich zu beständigen *Legirungen* vereinigen, die sich jedoch mit Wasser regelmäfsig zersetzen. *Sauerstoff* reagirt eigenthümlicher Weise nicht mit diesen Chloriden. Auch durch *Wasserdampf* wird das Chlorkalium zersetzt und zwar um so energischer, je weniger Kaliumhydrat sich schon gebildet hat. Für eine Temperatur unter 400° müssen mindestens auf 1 Thl. Kalihydrat noch 7 Thle. Chlorkalium vorhanden sein, damit das Gemisch sich noch zersetze. Sind auf 1 Thl. Kalihydrat nur 3 Thle. Chlorkalium zugegen, so entbindet sich selbst bei Rothgluth durch Wasserdampf keine Salzsäure. Für ein Gemenge von $7KCl + 1KOH$ beginnt die Reaction bei 400°, für $8KCl + 1KOH$ bei 340 bis 350°, für $9KCl + 1KOH$ bei 290 bis 300° und für $11KCl + 1KOH$ bei 200°. Ein Gemisch von 10 Thln. *Chlornatrium* mit 1 Thl. Natriumhydroxyd wird bei 140° gar nicht, bei 235° sehr wenig (nur für kurze Zeit), bei 350° sowie 410° etwas mehr, aber auch nur während kurzer Zeit, bei 500° regelmäfsig durch Wasserdampf zersetzt unter Entbindung von Salzsäure. Aus einem Gemisch von 1 Thl. $NaCl$ + 1 Thl. $NaOH$ bis 6 Thln. $NaCl$ + 1 Thl. $NaOH$ wird nach dem Schmelzen überhaupt kein Chlorwasserstoffgas entbunden; erst bei einem Verhältnifs von $8NaCl + 1NaOH$ kommt eine sehr schwache, bei einem solchen von $10NaCl + 1NaOH$ eine sehr deutliche Entwicklung des Gases. Die Grenze der Reaction liegt hiernach zwischen 7 und $8NaCl$ auf $1NaOH$.

H. le Chatellier (1) hebt in einer Arbeit über die nu-

(1) Compt. rend. **101**, 1005.

merischen Gesetze des *chemischen Gleichgewichts* (2) mit Recht hervor, dafs die bis jetzt hierfür gegebenen Formeln eine Reihe willkürlicher Constanten enthalten, hervorgegangen aus besonderen Hypothesen über die Constitution der Materie, die Natur der chemischen Wirkung u. s. w. Nach Ihm kann man erfahrungsgemäfs einfach annehmen, dafs der chemische Gleichgewichtszustand eines chemischen Systems ausgedrückt werden kann durch das Verhältnifs J/F, in welchem J die Menge des im Anfangszustande, F die des im Endzustande befindlichen Systems bedeutet. Dieser Zustand hängt aber von drei Gröfsen ab : der Condensation (Menge der in der Einheit des Volums gelösten Materie), von der Temperatur und endlich von gewissen *elektrischen* Zuständen. Danach ist $J/F = f(A, B, C \dots T)$, in welchem Ausdruck A, B, C u. s. w. die Condensation eines jeden Körpers, T die Temperatur bezeichnet. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dafs dieses Verhältnifs auch unter Umständen = 0 werden kann, dadurch dafs einige der Factoren 0 oder ∞ werden, so kann man der Gleichung auch die Form geben : $J/F = f(A), f'(B) \dots f''(C^{-1}) \dots f'''(T)$. Für die erste Annäherung läfst sich diese allgemeine Form in ein Potential kleiden, wonach man hat : $J/F = A^{\alpha}B^{\beta} \dots C^{-\gamma} \dots T^{\Theta}$; welche Function natürlich für ein genügend kleines Intervall angenommen werden mufs. Durch Differenzirung entsteht hieraus $\alpha \frac{dt}{A} + \beta \frac{dB}{B} - \dots\dots - \gamma \frac{dC}{C} + \dots + \Theta \frac{dT}{T} = 0$; für welche Gleichung daher die Coëfficienten $\alpha, \beta, \gamma \dots \Theta$ zu bestimmen sind. An sich ist sie für die Chemie zulässig durch das Princip der Action und der Reaction; der Coëfficient kann 0 werden oder sein Zeichen ändern. Der genaue Werth der Coëfficienten kann auch in dem Falle angegeben werden, in welchem es sich um das sogenannte *indifferente Gleichgewicht* handelt, für welches die Thermodynamik die Relation aufstellt :

$$p(v-v') \frac{dp}{p} - EQ \frac{dT}{T} = 0.$$

(1) JB. f. 1882, 3 (Lemoine); siehe auch le Chatellier, JB. f. 1884, 26.

Auf die Weise erhält man für das chemische Gleichgewicht im Gaszustande folgende Gesetze : 1) der Coëfficient der *Veränderung*, proportional der Condensation eines jeden gegenwärtigen Körpers, ist gleich der durch das System gewonnenen *Energie*, unter der Form der mechanischen Energie, wenn der betrachtete Körper während einer unendlich kleinen Umwandlung des Systems verschwindet. 2) Der Coëfficient der Temperatur ist gleich der *Wärmeenergie*, welche unter den gleichen Bedingungen gewonnen wird. — Für die Bestimmung des Gleichgewichts der Körper in *Lösung* kann man folgende Gleichung aufstellen : $\sigma \frac{dS}{S} + \varepsilon \frac{d(Aq)}{Aq} + EQ \frac{dT}{T} = 0$, welche sich wenig von der obigen unterscheidet und in welcher S das Gewicht des Salzes und Aq das des Wassers (in der Einheit des Volums einer Lösung) bezeichnet. Hierin läfst sich auch der Löslichkeitscoëfficient s einführen mit dem Werthe : $s = \frac{S}{Aq}$, woraus folgt $\frac{ds}{s} = \frac{dS}{S} - \frac{d(Aq)}{Aq}$.

Von J. H. van't Hoff (1) ist eine gröfsere Abhandlung über das *chemische Gleichgewicht* (2) in gasförmigen und gelösten Medien erschienen, von der sich ein Auszug leider nicht wiedergeben läfst.

J. Lang (3) prüfte den *Gleichgewichtszustand* der Reactionen einerseits von Salzsäure gegen *Antimonsulfür*, andrerseits von Schwefelwasserstoff gegen *Antimonchlorür*. Er constatirte zunächst, dafs keineswegs, wie Berthelot (4) behauptete, eine schwächere Säure als die von der Formel $HCl . 6 H_2O$ bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf das Sulfür sei, sondern dafs eine viel reichlicher verdünnte Salzsäure dies bewirke; ja dafs beim Kochen damit sogar reines Wasser das Antimonsulfür (auch den natürlich vorkommenden *Antimonglanz*) zu zerlegen vermöge (5). Letztere Zersetzung erreicht keine

(1) Arch. néerland. **20**, 239 bis 302; vgl. JB. f. 1884, 25 f. — (2) Lemoine, JB. f. 1882, 3. — (3) Ber. 1885, 2714. — (4) Compt. rend. **87**, 330. — (5) Ph. de Clermont und J. Frommel, daselbst 1878, 1051; f. 1879, 181 f.

Grenze, sondern sie geht so lange vor sich, als überhaupt noch Wasser in der betreffenden Masse vorhanden ist. Für die Versuche selbst wurde das Antimonsulfür durch Auflösen von ausgeschmolzenem arsenfreiem Antimonglanz in Kalilauge und Ausfällen mittelst Schwefelsäure sowie Behandlung des Niederschlags mit Weinsäure, zur Entfernung des Antimonoxyds, gewonnen. Die Einwirkung von Salzsäure geschah innerhalb einer Reihe von Fläschchen, die mit Säuren verschiedener Concentration bis zur Hälfte gefüllt und sodann mit überschüssigem Antimonsulfür resp. Antimonglanz versehen waren. Aus den Fläschchen ragte ein U-Rohr hinaus, welches mit seinem längeren Schenkel in ein gleiches, mit der gleichen Säure gefülltes, geschlossenes Gefäſs tauchte. Das ganze System von Fläschchen verblieb sodann unter täglich mehrfachem Umschütteln an einem Orte von möglichst gleichmäſsiger Temperatur (15 bis 18°); die Zersetzungserscheinungen zeigten sich dadurch in der Art, daſs das orangefarbene Sulfür unter Entweichen von Schwefelwasserstoff dunkelbraun und endlich schwarz wurde, wobei es krystallisirte. Die bis zu diesem Punkte beobachtete Zeitdauer ist unter Angabe der Concentration der Säure aus folgender Tabelle zu ersehen :

Procent an HCl	23 bis 20	19	18	17	16	15	14	13	...	...	1 Proc.
Zeitdauer in Tagen	8	10	13	17	21	26	33	40	...	...	150.

War die Krystallisation beendet, so wurde mit Hülfe einer besonderen Anordnung die Menge des gelösten und die des gasförmig im Gefäſse verbliebenen Schwefelwasserstoffs, ferner die des Antimonchlorids sowie der freien Salzsäure bestimmt. — Den Ergebnissen dieser Versuche, welche in der untenstehenden Tabelle I zusammengestellt sind, gegenüber wurde in der zweiten Versuchsreihe umgekehrt Antimonchlorid, das in Salzsäure gelöst war, durch Schwefelwasserstoff (mittelst Durchleiten während 3 bis 4 Stunden) zersetzt, gleichfalls bei constanter Temperatur und zwar innerhalb kleiner Kolben, deren Einrichtung Bunsen (1) für die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten von Schwefelwasserstoff in Alkohol angab. Bei den Versuchen

(1) Gasometrische Methoden, 1. Aufl., S. 170.

mit höheren Temperaturen erhitzte Er das Kölbchen auf dem Wasserbade und leitete Schwefelwasserstoff ein, welcher durch ein im gleichen Bade befindliches Schlangenrohr geleitet und somit auf die im Kolben herrschende Temperatur gebracht worden war. (Kalter Schwefelwasserstoff fällt mehr Antimonsulfür als warmer). Die Bestimmung des Gehaltes der zersetzten Flüssigkeit an Antimonchlorür, Salzsäure und Schwefelwasserstoff geschah wie oben; die betreffenden Resultate sind in der Tabelle II zusammengestellt :

I. *Einwirkung von Salzsäure auf Antimonsulfür :*

In absteigender Richtung entstandene Endconcentration d. unwirksam bleibenden Salzsäure	100 g der Lösung enthalten :			100 ccm Gas enthalten :
	Antimonchlorür	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	Schwefelwasserstoff
21,44 Proc.	0,308 g	21,372 g	0,023 g	0,004 g
20,5	0,250	20,460	0,014	0,009
19,5	0,183	19,420	0,009	0,005
18,4	0,122	18,360	0,005	0,002
17,4	0,074	17,410	0,002	Spur
16,4	0,031	16,390	Spur	„
15,5	0,012	15,490	„	„
14,5	0,005	14,500	„	„
1,0	Spur	1,000	„	„

II. *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure :*

100 g Flüssigkeit enthalten bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff bei t° :				In aufsteigender Richtung entstandene Endconcentration der unwirksam bleibenden Salzsäure
t°	Antimonchlorür	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	
20°	0,004 g	18,362 g	0,250 g	18,4
24°	0,047	20,458	—	20,5
20°	0,609	22,046	—	22,2
20°	1,230	22,660	—	23,0
20°	1,940	22,905	—	23,4
23°	3,220	23,203	—	24,0
16°	6,990	23,764	0,323	25,6
14°	32,956	19,876	0,243	29,7
11,5°	42,286	17,280	0,317	30,1
53°	0,006	16,870	—	16,9

100 g Flüssigkeit enthalten bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff bei t⁰ :				In aufsteigender Richtung entstandene Endconcentration der unwirksam bleibenden Salzsäure
t^0	Antimonchlorür	Salzsäure	Schwefelwasserstoff	
53⁰	0,278 g	19,077 g	0,115 g	19,2
53⁰	3,350	20,480	0,120	21,2
53⁰	11,276	20,760	—	23,4
53⁰	21,550	19,088	—	24,4
68⁰	0,163	16,062	—	16,1
97⁰	Spur	8,850	—	8,86
97⁰	0,102	9,031	0,017	9,04
97⁰	4,602	10,890	0,019	11,42
97⁰	8,220	11,151	—	12,2

Aus den Versuchsergebnissen der Tabelle I ist zu ersehen, daſs eine jede Säure zwar Antimonsulfür zu zersetzen vermag, daſs aber diese Zersetzung eine Grenze erreicht; letztere wird bedingt durch die Entwickelung und Anreicherung des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit. Eine concentrirtere Säure vermag mehr Antimonchlorid neben einer gröſseren Menge Schwefelwasserstoff in Lösung zu halten als eine verdünntere. Aus Tabelle II ergiebt sich sodann, daſs für jede Temperatur und Concentration der Salzsäure, wenn diese mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, eine bestimmte Menge Antimonchlorid in Lösung (ohne Zersetzung) gehalten werden kann und daſs die Menge des letzteren mit der Temperatur und der Concentration der Salzsäure wächst. Die zersetzende Einwirkung der Salzsäure (resp. ihre Fähigkeit, neben dem unter dem Druck von 1 atm absorbirten Schwefelwasserstoff noch Antimonchlorür in Lösung zu halten) beginnt bei vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff unter einem Druck von 1 atm für (im Mittel) 17⁰ bei einem Gehalt von 18,4 Proc., für 53⁰ von 16,9 und für 97⁰ von 8,86 Proc. Chlorwasserstoff. Es ergiebt sich somit in Rücksicht auf die Reaction von Salzsäure gegen Antimonchlorid für jede Temperatur und Concentration der Lösung ein Gleichgewichtszustand. Bei Einwirkung der Salzsäure wird durch das entstehende Antimonchlorid die Concentration der Salzsäure erniedrigt, in welcher letzteres sich zugleich auflöst; damit nimmt

aber zugleich die Reactionsfähigkeit der Säure gegenüber dem Sulfür ab. Leitet man umgekehrt Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von überschüssigem Antimonchlorür, so tritt dadurch allmählich Gleichgewichtszustand ein, daſs der Chlorwasserstoff sich vermehrt resp. das Antimonchlorid verschwindet. Bei diesem Zustande bleibt der Druck des Schwefelwasserstoffgases ungeändert. Erhöht man indeſs diesen Druck künstlich, so wirkt letzteres von Neuem und es wird nunmehr, bei Anwendung einer im Gleichgewichtszustande sich befindlichen Lösung von Antimonchlorür in schwefelwasserstoffhaltiger Salzsäure, *Schwefelantimon* und zwar als granatrother Niederschlag, erhalten.

H. Landolt (1) veröffentlichte eine gröſsere Abhandlung über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Jodsäure* und *schwefliger Säure*, welche allgemein nach der Gleichung : $3 SO_2 + HJO_3 = 3 SO_3 + HJ$ erfolgt, resp. nach den zwei sich compensirenden Gleichungen : 1) $5 SO_2 + 2 HJO_3 = 5 SO_3 + H_2O + J_2$, sowie 2) $SO_2 + J_2 + H_2O = SO_3 + 2 HJ$ vor sich geht. Wird Jodsäure im Ueberschuſs hinzugefügt, so scheidet sich bekanntlich durch die Wirkung der entstandenen Jodwasserstoffsäure Jod aus : $5 HJ + HJO_3 = 3 J_2 + 3 H_2O$. Zur Operation wurde die Jodsäure ein paar Tage hindurch über Schwefelsäure getrocknet (nicht länger, um Bildung von Anhydrid zu vermeiden) und wurden Lösungen daraus von einem Gehalt mit 0,1 bis 0,6 Proc. hergestellt. Die Lösungen von schwefliger Säure schwankten in ihrem Gehalt zwischen 0,05 bis 0,08 g in 100 ccm. Die Reaction geschah mittelst plötzlichen Eingieſsens der Jodsäurelösung (die zu dem Zwecke in Bechergläsern, die mit dünnem Paraffinüberzug versehen waren, abgewogen war, um ohne Gewichtsverlust ausgieſsen zu können) in die der schwefligen Säure, zu welcher letzteren ein Zusatz von sehr verdünnter Stärkelösung kam. Die sich zersetzenden Flüssigkeiten wurden je vorher genau auf 20° erwärmt und wurde die Zeitdauer bis zur Vollendung der Umsetzung (Eintritt der Blau-

(1) Berl. Acad. Ber. 1885, 249.

färbung) mittelst einer Secundenpendel-Uhr bestimmt, die mit elektrischem Federcontact versehen war und mit einem elektrischen Chronographen in Verbindung stand. Es konnten hundertstel Secunden abgelesen werden. Folgendes sind die Resultate der umfangreichen Untersuchungen :

Anzahl Mol. HJO_3 auf		Anzahl Mol. Wasser auf 3 Mol. SO_2						
		I 30000		II 45000		III 60000		
10 Mol. SO_2	3 Mol. SO_2	beob. Zeit Sec.	Zahl der Beob-acht.	beob. Zeit Sec.	Zahl der Beob-acht.	beob. Zeit Sec.	Mittlerer Fehler des Resultats	Zahl d. Beob-acht.
4	1,2	23,30	4	—	—	—	—	—
5	1,5	17,12	2	58,77	5	—	—	—
6	1,8	13,12	3	43,54	2	—	—	—
7	2,1	—	—	33,83	3	—	—	—
8	2,4	8,48	3	27,08	2	55,98	± 0,40	9
9	2,7	—	—	22,66	3	45,40	0,31	12
10	3,0	6,23	3	18,95	6	38,28	0,12	18
11	3,3	—	—	—	—	31,74	0,08	4
12	3,6	4,82	2	14,15	2	28,37	0,09	10
13	3,9	—	—	—	—	24,44	0,13	3
14	4,2	3,88	3	11,03	3	22,23	0,12	8
15	4,5	—	—	9,82	4	20,04	0,07	3
16	4,8	—	—	8,94	2	17,80	0,12	5
17	5,1	—	—	—	—	16,16	0,04	3
18	5,4	—	—	7,28	3	14,67	0,03	3
20	6,0	—	—	6,16	3	12,24	0,05	6
22	6,6	—	—	—	—	10,50	0,03	2
24	7,2	—	—	4,52	3	9,08	0,02	2
25	7,5	—	—	—	—	8,35	0,05	7
26	7,8	—	—	—	—	8,00	0,05	3
28	8,4	—	—	—	—	7,07	0,03	4
30	9,0	—	—	—	—	6,20	0,01	6
32	9,6	—	—	—	—	5,55	0,03	3
34	10,2	—	—	—	—	5,08	0,04	2

A. Müller (1) untersuchte die Wirkung der *Kohlensäure* bei Gegenwart der Carbonate von Ammoniak und Aminen auf *Chlorkalium* und zwar einerseits derart, daſs bei der Einwirkung die Umsetzungsproducte gelöst blieben, andrerseits so, daſs sie ausfielen. Nachstehende Tabelle I enthält die entsprechenden Zahlen für die Reactionen in Lösung, während Tabelle II dieselben für die mit Fällung verbundenen enthält. Der verzeich-

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 578.

nete Reactionscoëfficient drückt die Menge des umgewandelten Chlorkaliums auf 1 gegebenes KCl aus; a bezeichnet das Verhältniſs zwischen der gefundenen Kohlensäure (auf ein bestimmtes Vol. Flüssigkeit) zu derjenigen, welche äquivalent ist einem alkoholischen Titre (?), der auf das gleiche Volum gebracht wurde (980 ccm alkoholische Flüssigkeit = 44 CO_2 mit zehntel normaler Flüssigkeit).

Tabelle I.

	Ammoniak			Monomethylamin		Dimethylamin		Trimethylamin			Monoïsoamylamin		
Anzahl d. Mol. d. Amincarbonats auf 2 Mol. KCl	1	1,91	2,33	1	2	1	2,13	1	10,3	12,7	1	2,33	2,69
Reactionscoëfficient	0,55	0,94	1,00	0,64	0,85	0,47	0,78	0,11	0,90	0,97	0,43	0,85	0,90
Werth von a in der carbonisirten Flüssigkeit . .	1,93	2,01	—	1,83	1,86	1,94	1,93	2,00	1,79	—	1,79	1,84	1,82
Dauer d. Carbonisirung in Minuten	42	—	38	42	50	43	47	30	33	—	53	100	52
Anzahl d. Mol. des Amincarbonats in 1 Liter d. Gemisch.	0,86	0,59	0,88	0,97	1,00	0,95	0,98	0,91	0,97	0,97	0,80	0,82	0,82

Tabelle II.

	Monomethylamin		Dimethylamin		Monoamylamin	
Anzahl d. Mol. des Amincarbonats auf 2 Mol. KCl	1	2,25	1	1,69	1	2,5
Reactionscoëfficient	0,463	0,987	0,595	0,919	0,447	0,952
Werth von a in der carbonisirten Flüssigkeit	1,30	1,31	1,45	1,40	1,24	1,25
Dauer der Carbonisirung in Minuten	—	100	154	131	108	117
Anzahl d. Mol. Amincarbonat per Liter	4,03	4,03	4,01	4,01	2,45	2,46
Aufgelöste Salze in 1 Liter Mutterlauge . . . . { $KHCO_3$	65,7	73,3	7,5	7,4	38,8	19,2
Aufgelöste Salze in 1 Liter Mutterlauge . . . . { KCl	2,9	2,0	11,1	11,1	28,9	6,4

Die Reactionen des Chlorkaliums mit den Carbonaten der Amine geht im Allgemeinen nach den zwei folgenden Gleichungen vor sich : 1) $2\,KCl + (NR_3H)_2CO_3 = K_2CO_3 + 2\,NR_3HCl$ und 2) $2\,KCl + 2\,NR_3H_2CO_3 = 2\,KHCO_3 + 2\,NR_3HCl$, hauptsächlich jedoch nach Gleichung 2). Die Operation wurde unter heftigem Schütteln innerhalb eines Fläschchens vorgenommen, das mit einer graduirten Glocke in Verbindung stand, welche Kohlensäure enthielt. Die Menge der in Carbonate umgewandelte Kohlensäure bestimmte Er (aus dem Verlust ?) mittelst des Scheibler'schen (1) Apparates; das unzersetzte Chlorür derart, dafs Er einen bestimmten Theil der Flüssigkeit nach Neutralisation mit Salpetersäure verdampfte und glühte, resp. das so erhaltene Chlorkalium noch besonders bestimmte. — Aus Tabelle I ist zu ersehen, dafs *Trimethylamin* gegenüber den übrigen Aminen einen sehr niedrigen Reactionscoëfficienten besitzt und dafs dagegen die Schnelligkeit der Carbonisirung bei seiner Gegenwart am gröfsten ist. In concentrirter Lösung besitzt nach Tabelle II das *Dimethylamin* den gröfsten Reactionscoëfficienten; diese Tabelle zeigt aber zugleich, dafs der Werth von a in concentrirter Flüssigkeit geringer ist als der in verdünnter, resp. der völligen Lösung.

A. Michaelis und W. la Coste (2) haben zur Entscheidung der Frage nach der Fünf- resp. Dreiwerthigkeit des *Phosphors* organische Derivate des *Phosphoroxychlorids* dargestellt. Sie fanden, dafs eine mit dem (festen) *Triphenylphosphinoxyd* (3) *isomere* (ölige) Verbindung existirt, welche Sie als *Phenoxydiphenylphosphin* $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ (4) bezeichneten und dem seinem chemischen Verhalten sowie der Dampfdichte nach wirklich diese Formel zukommt. Insbesondere bestimmten Sie die *Dampfdichte* des Triphenylphosphinoxyds, welche Sie der Formel $(C_6H_5)_3PO$ entsprechend fanden (gefunden d = 9,788; berechnet 9,68), und stellten Sie auch das specifische Gewicht desselben gleich 1,2124 bei 22,6° fest, bezogen auf Wasser von 4°.

(1) JB. f. 1867, 834 f. — (2) Ber. 1885, 2118. — (3) JB. f. 1882, 1057. — (4) Dieser JB. : Organometallverbindungen.

Aus der Existenz aber dieser beiden Isomeren folgt nicht minder die Existenz zweier isomerer *Phosphoroxychloride*, woraus die Fünfwerthigkeit des Phosphors sich ergiebt. Das gewöhnliche Phosphoroxychlorid würde mithin die Formel $Cl_3{\equiv}P{=}O$ erhalten, während das bis dahin unbekannte Isomere, dessen Phenylderivat das obige Phenoxydiphenylphosphin wäre, ein Derivat des dreiwerthigen Phosphors : $Cl_2{=}P{-}OCl$ *(Isophosphoroxychlorid)* vorstellen würde.

J. Dulk (1) hat eine sehr anregende Abhandlung über die Beziehungen von *Gravitation* zum *Atomgewicht* veröffentlicht, deren Reproduction indeſs im Rahmen dieses Berichts nicht wohl möglich ist. Er fuſst darin auf die einzige unveränderliche Eigenschaft der Atome : der Gravitation, die in dem Atomgewicht zum Ausdruck kommt, welches Er sodann nach den bekannten Gravitationsgesetzen, ausgehend von Wasserstoff = 1 berechnet.

In einer Abhandlung von W. N. Hartley (2), betitelt : Einfluſs der *Atom*anordnung auf die physikalischen Eigenschaften der *Verbindungen* ist lediglich von der Constitution des *Benzols* die Rede, für welches angenommen wird, daſs in ihm die Kohlenstoffatome durch neun einfache Bindungen zusammengehalten werden (3).

Th. Carnelley (4) dehnte Seine (5) Untersuchungen über die Richtigkeit des *periodischen Gesetzes* (6) auch auf die Verbindungen der *Elemente* mit organischen Radicalen aus. Da die von Ihm zusammengestellten Tabellen auch dieſsmal wieder unmöglich gebracht werden können, so seien folgende Endergebnisse daraus entnommen : 1a) Wenn die Elemente nach ihren Atomgewichten geordnet werden, so steigen und fallen die *Siedepunkte* ihrer *Alkylverbindungen (Methyl-, Aethyl-, Propyl-,*

(1) Ber. 1885, 432. — (2) Phil. Mag. [5] **19**, 55. — (3) Siehe Thomsen, JB. f. 1880, 129; f. 1882, 121; sowie Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876 und JB. f. 1876, 358. — (4) Phil. Mag. [5] **20**, 259, 497. — (5) JB. f. 1884, 39, 40 ff., 42 ff. — (6) JB. f. 1871, 5 ff.

Butylverbindungen) periodisch; 1b) unter gleichen Bedingungen verringern sich die *spec. Gewichte* bis zum Mittelgliede und steigen bis zum letzten Gliede jeder Reihe. 2) Der Siedepunkt wächst und das spec. Gewicht fällt, wenn man von der Methylverbindung aufwärts bis zur Butylverbindung geht. 3) Die Siedepunkte und spec. Gewichte der Alkylverbindungen irgend einer Gruppe wachsen, wenn das Atomgewicht des positiven Elementes wächst. 4) Die Differenzen in den Siedepunkten sowie den spec. Gewichten zwischen Methyl- und Aethyl-, Aethyl- und Propyl-, Propyl- und Butylverbindungen steigen von Anfang der Reihe bis zum vierten oder Mittelgliede und sinken sodann bis zum siebenten oder letzten Gliede. Diese Differenzen wachsen 5) in ihrem Betrage fast in dem gleichen Verhältnifs wie diejenigen zwischen den *Molekulargewichten* der Alkylradicale; falls die Differenz zwischen den Alkylradicalen die gleiche ist, wird diejenige zwischen den Siedepunkten entweder ebenfalls gleich oder vermindert sich beim Wachsthum der Alkylradicale. 6) Die in 4) vermerkten Differenzen sowohl für Siedepunkt als spec. Gewicht nehmen ferner ab, wenn das Atomgewicht des positiven Elementes wächst. 7a) Die Differenzen zwischen Siedepunkt sowie specifischem Gewicht der Methyl- oder Aethyl- oder Propyl- oder Butylderivate u. s. w. der Elemente gleicher Gruppe (Chlor, Brom, Jod u. s. w.) vermindern sich, wenn man von den Methyl- zu Aethyl- zu Propyl- u. s. w. -Derivaten übergeht; 7b) diese Differenzen der Siedepunkte wachsen, wenn die Differenz zwischen den Atomgewichten zweier positiver Elemente wächst. Noch ein paar andere Beziehungen vermerkte Er, die indefs weniger erwähnenswerth erscheinen.

Derselbe (1) suchte in einer zweiten Abhandlung über den gleichen Gegenstand zu zeigen, dafs die *Elemente* mit den organischen *Radicalen* analoge Function in den verschiedenen Verbindungen besitzen. Er verglich zu dem Zwecke *Schmelz-* und *Siedepunkte* von *Halogenverbindungen* mit den Alkylverbindungen *(Kohlenwasserstoffen der Fettreihe)* der entsprechenden

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 497 bis 514.

Radicale, wobei Er fand : 1) Schmelz- und Siedepunkte sowohl von Halogen- als Alkylverbindungen steigen und fallen, wenn sie nach aufsteigendem Molekulargewicht geordnet werden, periodisch. 2) Schmelz- und Siedepunkte sowohl der Halogen- als der Alkylverbindungen irgend eines Kohlenwasserstoffradicals wachsen, wenn man von Chlor- zu Brom- zu Jodverbindung übergeht, sowie von Methyl- zu Aethyl- zu Propylverbindung u. s. w. 3) Die Differenzen zwischen Siede- sowie Schmelzpunkt der Chloride und Bromide, Bromide und Jodide, Chloride und Jodide; der zwischen Methyl- und Aethyl-, Aethyl- und Propyl-, Propyl- und Butylverbindungen wachsen vom ersten Gliede jeder Reihe bis zum vierten oder Mittelgliede und nehmen sodann ab bis zum siebenten oder letzten Gliede. Diese Differenzen wachsen ferner 4), wenn die Differenz zwischen den Atomgewichten der Halogene (oder der Alkoholradicale) zunimmt; ist diese Differenz eine gleiche, so vermindern sich erstere (zwischen Siede- oder Schmelzpunkt), wenn die Summe der Molekulargewichte verschiedener Paare von Alkoholradicalen wächst. 5) Die unter 3) verzeichneten Differenzen verringern sich, wenn das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffradicals wächst. Dieselben, sofern man sie gruppenweise betrachtet, fallen ferner 6a), wenn man von den Chloriden zu den Bromiden zu den Jodiden, sowie von Methyl- zu Aethyl-, zu Propylverbindung u. s. w. übergeht; sie vergröſsern sich umgekehrt 6b), wenn die Differenz zwischen dem Molekulargewicht eines jeden Paares von Kohlenwasserstoffradicalen wächst.

Die Abhandlung von M. Gerber (1) über die Prout'sche Hypothese ist auch in einem englischen Journal (2) erschienen.

In einem gröſseren Aufsatze über die Einheit der *Atomgewichte* plaidiren Loth. Meyer und K. Seubert (3) für die Einführung der rationellen, von Stas (4) und Anderen (5) bestimmten resp. berechneten Atomgewichte. Sie zeigen, daſs bei

(1) JB. f. 1883, 33. — (2) Chem. News **51**, 64. — (3) Ber. 1885, 1089; Chem Soc. J. **47**, 426; Am. Chem. J. **7**, 96. — (4) JB. f. 1867, 15 f. — (5) Clarke, JB. f. 1881, 6 f.

mehreren Berechnungen, z. B. für höhere *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe, es durchaus nicht gleichgültig ist, ob ihre Zusammensetzung nach den abgerundeten (gebräuchlichen) oder den corrigirten Werthen erfolgt, so daſs bei Anwendung jener Werthe zwischen den Homologen nicht mehr zu entscheiden ist.

Dieselben (1) machten eine Angabe über die Prout'sche Hypothese und das Atomgewicht des *Silbers,* welche Hypothese sie für völlig überwunden halten und richten Sie ihre Angriffe namentlich gegen Dumas (2), welcher aus einer Sauerstoffabsorption des Silbers folgern zu müssen glaubte, daſs die Stas'sche (3) Atomgewichtsbestimmung desselben unrichtig sei. Sie zeigten zunächst, daſs die aus der nach Dumas corrigirten, vollständigen Synthese des Jodsilbers und der Analyse des Silberjodats abgeleitete Zahl 6,7455 für das Verhältniſs des Silbers zum Sauerstoff im Silberoxyd gleichfalls das Mittel sämmtlicher übrigen Bestimmungen von Stas ist (welche Zahlen zwischen 6,7451 und 6,7458 schwanken). Dieselbe ist ferner nahezu identisch mit der ohne Anwendung der Dumas'schen Correction sich aus Jodsilber und Silberjodat ergebenden (6,7456) sowie mit der durch Reduction des Schwefelsilbers und Silbersulfats gefundenen Zahl = 6,7456. Daher ist es aber einleuchtend, daſs die Bestimmung des Atomgewichts des Silbers nach Stas von dem durch Dumas angedeuteten Fehler (dem Sauerstoffgehalt des Silbers) nicht beeinfluſst sein kann, resp. innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs fällt. Das Atomgewicht des Silbers ist daher Ag = 107,66 (für H = 1) oder = 107,93 (für O = 16), während die mittelst der Dumas'schen Correction aus den Versuchen mit metallischem Silber und Chlorsilber berechnete Zahl : Ag = 107,63 (für H = 1) oder 107,90 (für O = 16) ergiebt.

Loth. Meyer (4) hielt ferner einen sehr gediegenen Vortrag über die neuere Entwicklung der *Atomenlehre*, welcher

(1) Ber. 1885, 1098; Chem. Soc. J. 47, 434; Am. Chem. J. 7, 104. — (2) JB. f. 1878, 304 f. — (3) JB. f. 1867, 15 f. — (4) Math.-naturw. Mitth. III; Tübingen 1885.

auf Obiges mehrfach Bezug nimmt, indefs neue Daten nicht enthält.

Die Arbeit von J. A. Groshans (1) über ein neues *Gesetz*, analog dem von Avogadro und Dulong und Petit ist auch in einem englischen Journal (2) erschienen.

E. Vogel (3) schrieb einen Aufsatz : über die Veränderlichkeit der *Atomgewichte*, worauf hier, da über dieselbe nichts Bestimmtes ausgesagt ist, nur verwiesen werden kann.

J. D. van der Plaats (4) veröffentlichte eine Untersuchung über die Bestimmungen von *Atomgewichten* einiger Elemente. Durch Oxydation von sorgfältig mit Kali, Königswasser, Chlor und Salpetersäure enthaltender Flufssäure gereinigtem ceylonischem *Graphit*, ferner Zuckerkohle sowie Kohle aus Filtrirpapier mittelst Sauerstoff (O = 16) erhielt Er im Mittel aus 6 Versuchen für *Kohlenstoff* die Zahl 12,0029. Um bei dem Procefs den Ueberschufs an Sauerstoff zu entfernen, leitete Er die Verbrennungsgase über glühendes Kupfer. — Zur Bestimmung der Werthe für *Phosphor* bediente Er sich 1) der Reaction von Phosphor gegen Silbersulfat (Ag = 107,93) : $5 Ag_2SO_4 + 5 H_2O + 2 P = 5 H_2SO_4 + P_2O_5 + 5 Ag_2$, zu welchem Zwecke der Phosphor vorher zweimal destillirt wurde; 2) der Analyse des neutralen phosphors. Silbers Ag_3PO_4 sowie 3) der Oxydation des gelben Phosphors mit Sauerstoff unter schwachem Druck. Für letzteren Procefs wurde der Phosphor in eine Retorte von hartem Glase gebracht, deren Hals mit Asbest gefüllt und mit einem kleinen Hahn versehen war. Nach der Wägung im luftleeren Raum bringt man das mit Phosphor gefüllte Fläschchen hinein, zerbricht es und läfst langsam trocknen Sauerstoff eintreten, so dafs die Temperatur sich nicht zu sehr erhöht; in letzterem Falle geht ein Theil des Phosphors in die rothe Modification über, wodurch der Versuch scheitert. Nur am Schlufs läfst man die Temperatur auf 500° steigen und

(1) JB. f. 1883, 34; f. 1884, 46; lies daselbst Anm. (3) statt 1882 1883. — (2) Phil. Mag. [5] **20**, 19, 191. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 548. — (4) Compt. rend. **100**, 52.

den Sauerstoff reichlich eintreten. — Das Atomgewicht von *Zinn* bestimmte Er durch Oxydation von (so gut wie) reinem Bankazinn (Verunreinigungen im Ganzen = 0,047 Proc.) mit Salpetersäure sowie Reduction der erhaltenen Zinnsäure zu Sn = 118,07 (Mittel aus im Ganzen 7 Analysen). — Für das *Zink* (1) endlich fand Er als Mittel aus drei Versuchen Zn = 65,18 und zwar mittelst der Menge Wasserstoff (H = 1), welche das reine Metall (durch Wasserstoff oder Elektrolyse aus Zinkoxyd bereitet) mittelst verdünnter Schwefelsäure gab.

T. S. Humpidge (2) bestimmte das *Atomgewicht* des *Berylliums* nach der Dampfdichte des *Chlor-* und *Bromberylliums* zu 9,1; wonach dasselbe also ein zweiwerthiges Metall wäre und die Halogenverbindungen die resp. Formeln $BeCl_2$ und $BeBr_2$ besäfsen (3). Für Chlorberyllium fand sich die Dichte im Mittel aus 2 Bestimmungen zu 2,724; für Bromberyllium 6,336 (Mittel aus 3 Versuchen). Die berechneten Dichten sind : für $BeCl_2$: D = 2,77; für $BeBr_2$: D = 5,84 (für $\overset{III}{Be}Br_3$: D = 8,76. — Auch wurde von Ihm die *specifische Wärme* von (fast reinem) Beryllium bestimmt; Er fand die Werthe : für 0° $k_0 = 0{,}3756$ (ber.), für 100° $k_{100} = 0{,}4702$ (best.), für 400° $k_{400} = 0{,}6172$ (ber.) und endlich für 500° $k_{500} = 0{,}6206$ (ber.); dieselben entsprechen der Formel $k_t = k_0 + 2\alpha t + 3\beta t^2$.

B. Brauner (4) hat in Fortsetzung Seiner (5) Untersuchungen über die *Ceritmetalle* sich nunmehr eingehend mit der *Atomgewichts*bestimmung des *Cers* (6) befafst. Zur Darstellung der reinen Cer-Präparate wurden die nach früherem (5) dargestellten rohen Oxyde (1380 g aus 2600 g Cerit) in mäfsig concentrirter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure verdampft, der restirende Syrup in wenig Wasser gelöst und danach durch Eingiefsen in viel kochendes Wasser die ganze

(1) Vgl. Marignac, JB. f. 1883, 40 f. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 188; Chem. News **51**, 121. — (3) Vgl. Nilson und Pettersson, JB. f. 1884, 61 f., welche zum gleichen Resultate kamen. — (4) Monatsh. Chem. **6**, 785 bis 806. — (5) JB. f. 1882, 282, 285; f. 1883, 354. — (6) Brauner, JB. f. 1882, 21; Robinson, JB. f. 1884, 49 ff.

Menge des Cers als basisch salpeters. Salz gefällt. Letzteres wird durch Auflösen in Salpetersäure, erneuertes Eingiefsen des nunmehr erhaltenen krystallinischen Nitrats in viel kochendes Wasser und häufige Wiederholung der Operation fast völlig gereinigt. Zur Bestimmung des Atomgewichts verwendete Er das *schwefels. Ceroxydul,* welches Er durch Auflösen des basischen Nitrats in verdünnter Schwefelsäure, unter Hinzufügung von schwefliger Säure, Eindampfen in einer Platinschale, Erhitzen im Magnesiabade (zur Entfernung des gröfsten Theiles überschüssiger Säure), Auflösen in wenig Eiswasser, Fällen der Schwermetalle (wesentlich Platin) durch Schwefelwasserstoff, Hinstellen, Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mittelst der Wasserluftpumpe sowie später durch Einleiten von Luft, und Zusatz von Alkohol als feines Krystallpulver der Formel $Ce_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$ erhielt. Zur Reinigung desselben wäscht man dasselbe mit absolutem Alkohol, entwässert bei gelinder Hitze, löst auf, fällt mit letzterem, wodurch es nunmehr völlig neutral wird, löst wieder in kaltem Wasser, filtrirt und senkt die Lösung unter Umrühren in kochendes Wasser ein, wodurch man endlich aus der übersättigten Lösung ein Krystallpulver der Formel $Ce_2(SO_4)_3 . 6 H_2O$ gewinnt. Dieses Salz verwittert sehr rasch, weshalb es sogleich nach Einsaugen auf Papier aufzuheben ist. Die Befreiung desselben von Wasser ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da es bei gelinder Wärme das Wasser nicht völlig verliert und in hoher Temperatur zum Theil in Oxydsalz übergeht. Man operirt zweckmäfsig bei der Temperatur des siedenden Schwefels (440°) mittelst eines besonders vorgerichteten Becherglases (zur Verhinderung der Entzündung und des Verdampfens von Schwefel), innerhalb dessen das Salz in einem Platintiegel sich befand, welcher selbst in einem Glasrohr stand, das in den Schwefel tauchte. Es mufs wochenlang, um Gewichtsconstanz zu erhalten, auf diese Weise erhitzt werden. Das derart völlig in wasserfreies *Cersulfat* umgewandelte Salz ist endlich in einem doppelten Platintiegel bei hoher Temperatur über der Gasflamme zu erhitzen, wobei es folgender Gleichung gemäfs in *Ceroxyd* CeO_2 neben Schwefelsäure + schwefliger

Säure zerfällt : $Ce_2(SO_4)_3 = 2\,CeO_2 + 2\,SO_3 + SO_2$. Aus 23 derartigen Bestimmungen erhielt Er im Mittel das *Atomgewicht* des Cers = 140,2210 für O = 16, sowie = 139,8707 für H = 1. — Am Schlusse der Abhandlung gab Brauner eine Kritik der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Cers.

T. E. Thorpe (1) hat eine neue *Atomgewichts*bestimmung des *Titans* (2) ausgeführt, und zwar ausgehend von *Titantetrachlorid* und *-tetrabromid*. Ueber die Resultate, ausgehend vom Tetrachlorid wurde bereits berichtet (3); mit dem Tetrabromid verfuhr Er ganz analog, nämlich 1) zersetzte Er dasselbe mit Wasser und fällte die erhaltene Flüssigkeit (Metatitansäure bildet sich nicht, daher kann direct zugesetzt werden) mit der Lösung eines bestimmten Gewichts Silber; 2) wurde das Titanbromid nach der Behandlung mit Wasser direct mit Silbernitrat zersetzt, und 3) endlich die durch Wasser in Titandioxyd verwandelte Masse zur Trockne verdampft, mit Ammoniak versetzt und stark bis zur Gewichtsconstanz im Porcellantiegel geglüht. Die Resultate waren mit den früheren so gut wie identisch, nämlich für H = 1 : Ti = 48,031, 48,057 und 47,989, im Mittel also : Ti = 48,026, welche letztere Zahl fast gleich der Rose-schen (2) ist; sie giebt mit der früher (3) gefundenen ein Mittel von 48,013, d. h. praktisch = 48. — Die für vorstehende Untersuchungen dienenden *Apparate* sind im Original durch Zeichnungen erläutert.

W. Bachmeyer (4) schrieb einen Aufsatz über *Molekularsphäre* und *Molekularstructur*, in welchem die Längenausdehnungen von *Molekülen* (5), das *Molekularvolum* isomerer Verbindungen, die Constitution des *Benzols* und noch einiges Andere erörtert werden. Näher auf den Inhalt der Abhandlung einzugehen ist hier nicht der Ort.

(1) Chem. Soc. J. **47**, 108 bis 132. — (2) Rose, Pogg. Ann. **15**, 145 (1829); dieser fand, ausgehend von $TiCl_4$, Ti = 48,232; Pierre, JB. f. 1847 und 1848, 401; Demoly, JB. f. 1849, 269 f.; Clarke, JB. f. 1881, 6 f. — (3) JB. f. 1884, 54. — (4) Chem. Centr. 1885, 209. — (5) Vgl. JB. f. 1881, 8 f.

Nach C. Schall (1) ergiebt sich folgender Berechnung gemäfs eine einfache Beziehung von *Molekulargewicht* zum *Molekeldurchmesser* (2). Bezeichnet man nämlich mit m_1 und m_2 die Massen zweier verschiedener Molekeln, mit v_1 und v_2 die Räume, welche dieselben in den Flüssigkeiten, die durch sie gebildet werden, einnehmen, so verhalten sich die specifischen Gewichte der letzteren (s_1 und s_2) dem Ausdruck der Gleichung: $s_1/s_2 = m_1v_2/m_2v_1$ gemäfs. Wird ferner der von der Molekel eingenommene Raum als kugelförmig (oder kubenförmig) gedacht und bedeutet d die Axe der Kugel (oder eine Seite des Kubus), so kann der Ausdruck: $v_2/v_1 = d_2^3/d_1^3$ gesetzt werden; woraus sich ergiebt: $s_1/s_2 = \frac{m_1d_2^3}{m_2d_1^3}$ oder $d_2 = d_1\sqrt[3]{\frac{s_1m_2}{s_2m_1}}$. Das Verhältnifs d_1/d_2 ist aber auch gleich dem der Entfernung der Molekelcentra von einander. Durch Zusammenstellung bekannter Werthe von m und s für *homologe Flüssigkeiten* beziehungsweise Berechnung der Gröfse d_1/d_2 in obigem Sinne fand Er nun die Gesetzmäfsigkeit, dafs die Molekeldurchmesser ihrer *Dämpfe* beim Siedepunkt (unter Atmosphärendruck) sich verhalten wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten. Ferner ergab sich, dafs nach Substitution schwerer Atome an Stelle von leichteren (Brom resp. Jod für Chlor) und wahrscheinlich nach „Verkettung" von zwei Kohlenstoffatomen, die Durchmesser der Dampfmoleküle sich wie die vierten resp. achten resp. zwölften Wurzeln aus den Molekulargewichten verhielten. Der Durchmesser wächst also allgemein um so weniger, je gröfser die in die Molekel eintretende Atommasse ist, welche Thatsache auf eine *anziehende Kraft* zwischen den Atomen hinweist, welche mit der *Masse* zunimmt.

F. Exner (3) hat eine interessante Methode zur Bestimmung der Gröfse der *Moleküle* angegeben, welche auf folgenden Betrachtungen basirt. Bezeichnet man mit K die *Diëlektricitäts-*

(1) Ber. 1885, 2052. — (2) Ann. Chem. Pharm. **75**, 597. — (3) Monatsh. Chem. **6**, 249; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **91**, 850.

constante (1), so ist nach Clausius (2) $K = \frac{1 + 2v}{1 - v}$, in welchem Ausdruck v denjenigen Bruchtheil des ganzen vom Dielektricum eingenommenen Raumes bezeichnet, der durch leitende Materie occupirt ist. Dieser Ausdruck ist auch zu schreiben : $v = \frac{K - 1}{K + 2}$ (3); er gilt übrigens nur dann, wenn vorausgesetzt wird, daſs die leitenden Partikelchen im Isolator als kugelförmig gedacht werden. Die Gröſse v kann nun durch folgende Gleichung mit dem *Moleküldurchmesser* σ in Beziehung gestellt werden (4). Man hat $\sigma = 6\sqrt{2}.v.\lambda$, worin λ die mittlere Weglänge der Moleküle bedeutet. An die Stelle von K läſst sich ferner für gasförmige Körper der Werth des Quadrates seines *Brechungsexponenten* (n) $= n^2$ einführen (5), so daſs die obige Gleichung für v übergeht in $v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Die folgende Tabelle enthält mit den Werthen von λ zusammengestellt diejenigen Werthe von v für Gase, welche von Boltzmann (5) auf die Gröſse K untersucht wurden (und zwar nach der Formel $v = \frac{K - 1}{K + 2}$) nebst denen von v, welche nach der letzten Gleichung aus dem Brechungsexponenten abgeleitet waren, σ ist entweder aus λ (Diffusion) oder aus λ (Reibung) zur Berechnung gekommen :

(1) JB. f. 1874, 141 f., 143; siehe auch JB. f. 1873, 117 f. — (2) In dem Werke : mechanische Behandlung der Elektricität. — (3) Vgl. über den Bruch Boltzmann, JB. f. 1874, 142, woselbst K = D gesetzt ist. — (4) Siehe dazu Loschmidt, Gröſse der Luftmoleküle, in der JB. f. 1865, 38 f. erwähnten Abhandlung. — (5) Boltzmann, JB. f. 1874, 143.

Gas	λ aus der Diffusion $= 10^{-7}$mal	$v = \frac{K-1}{K+2}$ $= 10^{-5}$mal	σ in cm $= 10^{-9}$mal	σ in cm $= 10^{-9}$mal
Luft	71	17	10	14
CO_2	50	31	13	17
H_2	139	8,7	10	14
CO	65	23	13	19
N_2O	42	33	12	19
	λ aus der Reibung			
CH_4	83	31	21	
C_2H_4	56	44	21	
		$v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$		
NH_3	71	26	16	
H_2O	63	17	9	
N_2	97	20	17	
NO	94	20	16	
O_2	104	18	16	
H_2S	60	43	22	
HCl	70	30	18	
C_2N_2	40	56	19	
SO_2	46	44	17	
Cl_2	45	51	19	

Die auffallend kleine Zahl für σ bei Wasserdampf rührt davon her, dafs λ hierbei zur Berechnung nicht, wie sonst überall aus den Transpirationsversuchen von Graham stammt, sondern aus den Reibungscoëfficienten von Kundt und Warburg (1) entnommen ist. — Für solche Körper, deren Moleküle eine andere Form als kugelförmig, z. B. nadelförmige Prismen, besäfsen, würde die berechnete Raumerfüllung v die obere Grenze der wahren Gröfse angeben. — Da v denjenigen Bruchtheil eines Kubikcentimeters ausdrückt, der von der Materie des Gases wirklich occupirt wird, also das thatsächliche Volum desselben, so kann durch Division dieser Gröfse in die Dichte d das wahre *spec. Gewicht* erhalten werden; dieses ist in der folgenden Tabelle mit den Gröfsen aus der obigen zusammengestellt und zwar bezogen auf Wasser = 1 :

(1) JB. f. 1875, 33 f.

	Substanz	Gewicht in g per 1 ccm = 10^{-5}mal	v = 10^{-5}mal	Wahres spec. Gewicht : H_2O = 1	Wahres spec. Gewicht berechnet
A	H_2	8,9	8,7	1,02	—
B	CH_4	72	31	2,32	2,26
	C_2H_4	126	44	2,86	2,74
	NH_3	76	26	2,92	3,28
	SH_2	152	43	3,54	4,25
	OH_2	80	17	4,71	4,50
	ClH	162	30	5,40	5,47
C	Luft	129	17	7,58	—
	CO	125	23	5,44	—
	CO_2	197	31	6,36	6,12
	NO	134	20	6,70	7,05
	N_2O	196	33	6,00	6,78
	Cl_2	319	51	6,26	—
	S_4	575	108	5,32	—
	P_4	561	91	6,16	—
	N_2	126	20	6,30	—
	O_2	142	18	7,89	—
	C_2N_2	233	56	4,16	4,86
	SO_2	290	44	6,59	6,36
D	Hg	900	37	24,32	—

Die Tabelle ist in vier Gruppen A) B) C) D) getheilt, von welchen die erstere nur den Wasserstoff, die zweite die Wasserstoffverbindungen, die dritte die Körper Cl_2, O_2, N_2, C, S_4, P_4 und deren Verbindungen umfafst, die vierte nur das Quecksilber mit dem bekannten hohen spec. Gewicht betrifft. Die Berechnung geschah mittelst der Gröfsen n_1 n_2 u. s. w. (= der Anzahl der Atome im Molekül), s_1 s_2 u. s. w. (= den wahren specifischen Gewichten der Constituenten), sowie φ_1 φ_2 u. s. w. (= den Atomvoluminen) und zwar nach der Gleichung: $S = \frac{n_1\varphi_1 s_1 + n_2\varphi_2 s_2 + \ldots}{n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + \ldots}$, in welcher S das wahre spec. Gewicht des Moleküls bedeutet. Das spec. Gewicht des *Wasserstoffs* ist hiernach eigenthümlicher Weise fast gleich dem des Wassers. Das wahre spec. Gewicht des Quecksilbers erscheint um das $1^1/_2$ fache gröfser als das gewöhnliche (= 13,6), welches anzeigt, dafs das *Quecksilber* unter gewöhnlichen Umständen

etwas mehr als bis zur Hälfte (zwischen den Molekeln) von Materie durchsetzt ist. Diefs ist aber bei anderen Stoffen (Elementen und Verbindungen) in viel höherem Mafse der Fall; z. B. beim *Schwefel*, dessen gewöhnliches spec. Gewicht = 2,05 ist. Ueber *Kohlenstoff* ist noch zu sagen, dafs er aus gasförmigen Verbindungen (CO) berechnet ein viel niedrigeres wahres spec. Gewicht (C = 3,84) wie als Diamant (C = 5,58) zeigt. — Für die Isolatoren *Benzol* und *Terpentinöl*, deren Brechungsexponenten n und Dichten d genau bestimmt sind, fanden Sie das wahre spec. Gewicht (aus n und d) = 3,1 (Benzol) resp. = 3,2 (Terpentinöl), berechnet = 3,2 resp. 3,0. Aufserdem wurden noch folgende *isomere* Verbindungen zum Vergleich herangezogen:

Substanz	Formel	n	d	Wahres spec. Gewicht aus n, d	Wahres spec. Gewicht aus der Formel berechn.
Aceton	C_3H_6O	1,357	0,792	3,65	3,36
Allylalkohol	„	1,410	0,854	3,45	„
Propionaldehyd	„	1,361	0,807	3,63	„
Ameisensäure-Amyläther	$C_6H_{12}O_2$	1,396	0,880	3,62	„
Isocapronsäure	„	1,412	0,924	3,69	„
Valeriansäure-Methyläther	„	1,393	0,879	3,67	„

Trichloressigsäure-Aethyläther ergab aus n (= 1,448) und d (= 1,383) das wahre spec. Gewicht = 5,19, während die Berechnung aus der Formel dasselbe zu 4,96 ergab. — Da die Gröfse $v = \frac{K-1}{K+2} = \frac{n^2-1}{n^2+2}$ das Verhältnifs des von einer bestimmten Menge eines Körpers wirklich occupirten Raumes zu deren scheinbaren Volum ausdrückt, so mufs, wenn der Körper beispielsweise comprimirt wurde, bis die Dichte d den doppelten Werth erreicht hat, auch die Raumerfüllung v auf das Doppelte erhöht sein. Man hat daher $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ $= \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{Const.}$

Aus einer Mittheilung von G. Krüfs (1), welche sich mit der sogenannten „inneren *Molekularbewegung*" befafst und die sich wesentlich auf optische Beobachtungen (2) stützt, ist hervorzuheben, dafs nach den Bestimmungen der Dunkelheitsmaxima von Spectren organischer Verbindungen (*Indigo* und *Phenolfarbstoffen*) folgt, dafs die Molekeln einer *Verbindung* um so weniger Hauptschwingungen in einer Secunde ausführen, je mehr *Wasserstoff*atome in denselben substituirt sind. Diefs ist der Fall bei der Substitution der letzteren durch Brom, Methyl, Aethyl, Oxymethyl und Carboxyl, während der *Stickstoff* die umgekehrte Wirkung (Beschleunigung der Hauptschwingung) hervorbringt. Für mehrere *Fluoresceïnverbindungen* ergab sich aufserdem : die Ab- oder Zunahme der Hauptschwingungen der Molekeln ist bei analoger Ersetzung von Wasserstoff in denselben durch gleichwerthige Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome.

G. J. Michaëlis (3) erörterte vom rein mathematischen Gesichtspunkte aus eine „Rotationstheorie der *Moleküle* in einem festen Körper."

Berthelot (4) beobachtete, dafs bei der Einwirkung von *Brom* auf *Chlorwasserstoffsäure* sowie auf sehr concentrirte Lösungen von *Metall-Chloriden* sich allgemein (unter Wärmeentbindung) *Molekülverbindungen* von Brom mit der Säure resp. ihren Salzen bilden, wobei eine sehr geringe Menge Chlor im freien Zustande austritt. Macht man die Operation mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, so erhält man (aus der Menge des zugesetzten Broms berechnet) die Verbindung $2 HCl . Br$, vielleicht aber auch zunächst $HCl . Br_2$, welcher letztere Körper sich im Ueberschufs der Chlorwasserstoffsäure unter Dissociation lösen würde. Die erzeugte *Wärme* betrug bei 12° für 80 g flüssiges Brom (25 g Br in 400 ccm Flüssigkeit) = 0,95 cal. Die totale Dissociation läfst sich leicht durch einen kalten Luftstrom

(1) Ber. 1885, 2586. — (2) JB. f. 1883, 252 f. und dieser JB. : optische Untersuchungen. — (3) Arch. néerland. **20**, 20 bis 36. — (4) Compt. rend. **100**, 761.

erreichen, welcher eine völlig farblose, auf Jodkalium nicht mehr einwirkende Flüssigkeit erzeugt. Analoge Resultate erhält man durch Einwirkung von *Jod* auf rauchende Chlorwasserstoffsäure. — *Chlorbaryum* löst in wässeriger Flüssigkeit (450 g $BaCl_2 . 2 H_2O + 1000$ g H_2O) 115 g Brom mit Entbindung von 0,56 cal für 80 g Brom (flüssig). Durch Verdünnung mit Wasser wird die Lösung nicht verändert, jedoch verliert sie allmählich durch Einleiten eines Luftstroms das Brom vollständig. In analoger Weise absorbirte eine Lösung von 400 g *Chlorstrontium* $SrCl_2 . 6 H_2O$ mit 1000 g Wasser 92 g Brom unter einer *Wärme*entbindung von 0,5 cal für 80 g Brom (flüssig); welche Lösung sich im Uebrigen genau so wie die von Brom in Chlorbaryum verhielt. In der gleichen Chlorstrontiumlösung konnten 1,3 g Jod aufgenommen werden. Endlich beobachtete Er auch, dafs in Wasser (600 ccm) suspendirtes *Chlorsilber* (21,5 g) Brom aufnahm, wobei auf 80 g Brom (gelöst) 0,5 cal entwickelt wurden. Die entstehende Verbindung wird leicht durch einen Luftstrom zersetzt.

F. M. Raoult (1) betonte, dafs sich das *Molekulargewicht* irgend einer Substanz leicht mittelst der von Ihm (2) gefundenen Gesetzmäfsigkeit bestimmen lasse, wonach M = T/A sei (M = dem Molekulargewicht, T = der molekularen Temperaturerniedrigung für die Lösung des Körpers in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit, A = dem Coëfficienten der Temperaturerniedrigung). Den Coëfficienten T für Wasser nimmt Er hierbei nicht = 47, wie aus der betreffenden Untersuchung (3) hervorging, an, sondern = 19, wie aus anderen Untersuchungen (4) folgt, für Essigsäure und Benzol dagegen die früheren (3) Zahlen (= 39 resp. 49 (50)). Ist also Wasser das Auflösungsmittel, so hat man M = 19/A; ist es Essigsäure : M = 39/A; ist es Benzol : M = 49/A. — Aehnlich läfst sich nach Ihm auch die Basicität einer *Säure*, resp. die Atomicität eines *Metalls* bestimmen; bezeichnet man nämlich mit E das Gewicht eines

(1) Compt. rend. **101**, 1056. — (2) JB. f. 1882, 71; f. 1883, 83 f. — (3) JB. f. 1884, 121 f. — (4) JB. f. 1883, 83 f.

neutralen Alkalisalzes, welches 1 Aeq. Metall einschliefst, so wird A . E = 35, wenn die Säure des Alkalisalzes einbasisch; = 20, wenn sie zweibasisch; = 15, wenn sie drei- oder vierbasisch ist. [Die Zahlen scheinen willkürlich gewählt zu sein (1) *F.*] Man bindet daher die Säure an ein Alkali (Kali oder Natron) und bestimmt sodann den Coëfficienten der Temperaturerniedrigung des gewonnenen Salzes in Wasser. Für die Bestimmung der Atomicität eines Metalls gab Er die Werthe resp. Gleichungen : A . E = 35, wenn sein Nitrat einbasisch; = 22,5, wenn es zweibasisch sowie nicht minder = 22,5, wenn es mehrbasisch ist. Hiernach ist dann für die Ausführung entsprechend zu verfahren. Die Versuche wurden nicht nur für die Lösungen in Wasser, sondern auch in Essigsäure sowie Benzol angestellt.

Ein Aufsatz von F. Guthrie (2) über *Molekularäquivalente* bezieht sich wesentlich auf Seine Untersuchungen über *Kryohydrate* (3), in welchen Er zeigte, dafs eine ganze Reihe von *Molekülverbindungen* (4) existiren, deren Nachweis nur mittelst der besprochenen Methoden gelingt.

J. Thomsen (5) kam in Uebereinstimmung mit F. M. Raoult (6) aus thermochemischen Untersuchungen (7) zu dem Schlufs, dafs das *Wasser* im flüssigen Zustande aus dem Zweifachen desjenigen *Molekulargewichts* besteht, welches es im gasförmigen Zustande besitzt. Diese Thatsache würde zu einer höheren Valenz als zwei für den *Sauerstoff* führen, womit die Existenz mancher wasserhaltiger Salze, deren Constitution sich nicht wohl mit der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffatoms vereinigen läfst, ihre genügende Erklärung fände. Auch die hohe latente Wärme des Wasserdampfs läfst darauf schliefsen, dafs seine Moleküle beim Uebergang in den flüssigen Zustand condensirt werden.

(1) Vgl. JB. f. 1884, 120. — (2) Chem. News **52**, 232. — (3) JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66 f., 189; f. 1877, 76; f. 1878, 55, 56; f. 1884, 133. — (4) JB. f. 1884, 123 f. — (5) Ber. 1885, 1088. — (6) Dieser JB., weiter unten (Lösungen). — (7) Band **3**, 181 (1883).

Ein Aufsatz von Sp. U. Pickering (1) über das *Molekulargewicht* von *flüssigen* und *festen Verbindungen* enthält keine neuen Thatsachen. Er ist der Meinung, daſs obschon in einzelnen Fällen das Molekulargewicht dieser Körper gröſser sein könne als das analytische Resultat ergäbe, doch in den meisten Fällen eine Verdoppelung u. s. w. des möglichst einfachen nicht nöthig sei. Indeſs stimmt Er andrerseits der allgemein verbreiteten Ansicht bei, daſs die Moleküle von Flüssigkeiten und festen Körpern complicirter zusammengesetzt seien als die von Gasen. Er spricht in Folge dessen von *physikalischen* gegenüber chemischen Molekülen.

C. Schall (2) beschrieb ein abgeändertes Verfahren der *Dampfdichte*bestimmung nach Dumas, welches auf einer kleinen Abänderung der Pettersson-Ekstrand'schen (3) Modification beruht. Zur Ausführung bedient man sich kleiner Fläschchen mit capillarem Halse, die in ein mit Metallplatte versehenes gläsernes (oder auch kupfernes) Dampfbad gebracht werden, dessen Temperatur entsprechend hoch über dem Kochpunkt der zu untersuchenden Substanz liegt. Nach dem Austreiben des Flüssigen werden die mit Dampf gefüllten Röhrchen zugeschmolzen und kommen sodann in das sogenannte *Volumometer,* eine bis zu einem bestimmten Theilstrich mit Quecksilber angefüllte Röhre, und zwar derart, daſs ihre capillare Oeffnung nach unten gerichtet ist. Das Volum des in das Fläschchen geflossenen Quecksilbers und somit auch des Glases erfährt man mittelst der an der Röhre befindlichen Eintheilung. Die gefüllten Fläschchen werden später gewogen. Um das Gewicht des mit Dampf erfüllten verschlossenen Fläschchens zu erfahren, ist es nur nöthig, das spec. Gewicht der angewendeten Gewichtsstücke zu wissen. Für Messing ist 8,0845, für Platin 21,279 anzunehmen. Nachdem diese Bestimmung ausgeführt ist, müssen die Fläschchen ohne merkliche Volumänderung an zwei Stellen geöffnet werden. Dazu sprengt man die äuſserste Spitze ab und bläst sie an einer

(1) Chem. News **52**, 239, 251. — (2) Ber. 1885, 2068. — (3) JB. f. 1880, 31.

Stelle des Fläschchenbodens auf. Die geöffneten Fläschchen werden entleert, gereinigt, wieder gewogen und das Volum des Glases ebenfalls im Volumometer bestimmt. Endlich ist noch der Ausdehnungscoëfficient des Glases und die Temperatur des Erhitzungsbades zu merken. Die Dichte des *Essigsäure-Aethyläthers* fand Er beispielsweise auf die Art nach folgendem Ansatz :

$$D = \frac{0{,}0148\ (1 + 0{,}00366\ .\ 100)}{0{,}0012927\ .\ 5{,}08\ (1 + 0{,}000026\ .\ 100)} = 3{,}07\ \text{(ber. = 3,04)};$$

in welchem 0,0148 das aus dem Volum (= 5,08 ccm) berechnete Gewicht des Dampfes, und die übrigen Zahlen die bekannten Daten vorstellen.

W. la Coste (1) hat eine, ohne Figuren nicht näher zu erläuternde Methode angegeben, nach welcher eine *Dampfdichtebestimmung* bei nicht unzersetzt siedenden Substanzen mittelst der Luftverdrängungsmethode (2) (event. mittelst Stickstoff statt Luft) dadurch möglich gemacht werden kann, daſs man die zum Messen dienende Röhre (die unten birnenförmig erweitert werden muſs) mit der Luftpumpe und einem Monometer in Verbindung setzt. Man kann derart unter einem Druck von 50 bis 60 mm die Bestimmungen vornehmen.

F. J. Yeatman (3) gab eine der Goldschmidt'schen (4) analoge acustische Bestimmung der *Dampfdichte* in folgender Weise. Eine mit dem Gas gefüllte graduirte Röhre wird mit einem gut schlieſsenden Stopfen versehen und eine mit Luft versehene vom gleichen Durchmesser daneben gehalten. Beim Abziehen des Stopfens vom Dampfrohr merkt man sich den Ton (mittelst einer Violine? *F.*) und sucht nun den gleichen an der Luftröhre dadurch auf, daſs man diese mit einem beweglichen Stopfen versieht und durch Vor- und Rückwärtsschieben desselben die Tonhöhe (beim Abziehen des Stopfens) verändert. Nachdem die Identität des Tones herausgebracht ist, merkt man sich die Länge der Luftröhre vom Ende bis zum Stopfen und

(1) Ber. 1885, 2122. — (2) JB. f. 1879, 48. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **15**, 1069. — (4) JB. f. 1880, 35.

berechnet die Dichte nach der Formel $D = \left(\frac{L}{l}\right)^2$, in welcher l die Länge der Dampfröhre und L diejenige der Luftröhre bezeichnet, welche nach der Lage des Stopfens vermerkt war.

W. Alexejew (1) machte darauf aufmerksam, dafs die Widersprüche in den Arbeiten Menschutkin und Kanowalow (2) sowie V. Meyer und Pond (3) über die *Dampfdichte* (von tertiärem Amylacetat und tertiärem Amylchlorid) wesentlich in der weniger guten Zusammensetzung des russischen Glases gegenüber dem böhmischen und deutschen seinen Grund habe. Die Versuche mit *Propylbromid* ergaben Ihm in der That, dafs bei höherer Temperatur das Glas (das Alkali desselben?) Bromwasserstoff aus dem Bromid abspaltet, welcher letztere in üblicher Weise nachzuweisen war.

Gegenüber obigen Versuchen halten aber N. Menschutkin und D. Kanowalow (4) Ihre früheren (2) Ansichten aufrecht. Sie stellten auch fest, dafs in Ausführung der Versuche mit *tertiärem Amylchlorid* das gleiche Glas bei wiederholter Erhitzung den gleichen Effect ausübte resp. dafs die gleiche *Dissociations*erscheinung eintrat. Diefs wäre durch bereits verändertes Glas nicht in demselben Mafse möglich gewesen.

C. Langer und V. Meyer (5) konnten in Fortsetzung Ihrer (6) Versuche über die *Dampfdichte* von Gasen bei hohen Temperaturen (Weifsgluthitze) zunächst feststellen, dafs *Sauerstoff* und *Stickstoff* bei denselben den gleichen *Ausdehnungscoëfficienten* (7) wie bei niederen Temperaturen besitzen, da sonst (unter Eintreten einer Dissociation) die Dichte jedenfalls nicht gleichmäfsig, sondern ungleichmäfsig bei diesen zwei heterogenen Gasen würde verändert sein. Die Temperatur, welcher diese ausgesetzt wurden, bestimmten Sie mittelst eines Stickstoffthermometers zu 1690°; sie dissociirten sich also hierbei nicht, ebensowenig wie *Kohlensäure* (8) und eigenthümlicher Weise

(1) Ber. 1885, 2898. — (2) JB. f. 1884, 58. — (3) Dieser JB.: Thermochemie (Dissociation). — (4) Ber. 1885, 3328. — (5) Ber. 1885, 1501. — (6) JB. f. 1882, 50. — (7) JB. f. 1880, 32. — (8) Daselbst, 30.

Schwefligsäure. Sie führten die Dampfdichte der letzteren mittelst der Verdrängungsmethode (1) derart aus, daſs Sie genau gemessene Volumina des Gases in den mit Stickstoff gefüllten Apparat treten lieſsen und das verdrängte Stickstoffvolum maſsen. Da fast die gleichen Volumina Stickstoff verdrängt wurden, so ist demzufolge die Dampfdichte der Schwefligsäure ebensowohl wie auch der Ausdehnungscoëfficient bei Weiſsgluthitze normal und somit auch das Gay-Lussac'sche Ausdehnungsgesetz für obige Gase in seiner Gültigkeit bis etwa 1700° erwiesen.

L. Troost (2) hat nach der Dampfdichtebestimmung mittelst der Gasverdrängungsmethode (3) in Stickgas die *Dampfdichte* des *Thoriumchlorürs* bestimmt, welche Er zu 7,01 bis 7,49 fand, einer Zahl benachbart (6,48), welche der Formel $ThCl_2$ entspricht. Hiernach besitzt das *Thorium* nicht das von Nilson (3) aus der specifischen Wärme berechnete *Atomgewicht* (232,4), sondern ein halb so kleines (= 116,2).

E. H. Amagat (4) fand in Fortsetzung Seiner (5) Untersuchungen über die Compressibilität von *Gasen,* daſs selbst bei dem hohen Druck von 4000 atm die *Dichte* des *Sauerstoffs* der Einheit nicht, wie Er vermuthete, gleich wurde, so daſs das *Atomvolum* (Quotient aus Atomgewicht durch Dichte) nicht das gleiche wird für Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. Er konnte mit Hülfe Seines Apparats den Sauerstoff auf $^{9}/_{100}$ seines Volums condensiren, sodaſs seine Dichte höher als Wasser und zwar oberhalb 1,25 (6) war (bei der umgebenden Temperatur von 17°). Dieſs wäre also die Grenzzahl für die Dichte desselben. Diejenige von *Wasserstoff* fand Er (als Grenzzahl) gleich 0,12.

Nach J. Sperber (7) ist es nicht richtig, das *Molekularvolum* gleich dem Molekulargewicht, dividirt durch das spec. Gewicht zu setzen, zumal dieſs nicht auf Elemente resp. Verbindungen in jedem Aggregatzustande anwendbar sei. Nach

(1) JB. f. 1879, 48. — (2) Compt. rend. **101**, 360. — (3) JB. f. 1883, 118. — (4) Compt. rend. **100**, 633. — (5) JB. f. 1881, 68; f. 1882, 55. — (6) Vgl. JB. f. 1883, 75; f. 1884, 75 f. — (7) Chem. Centr. 1885, 1, 33.

Ihm ist es folgendermafsen auszudrücken : Sei n_1 = der Anzahl der Atome im Molekül, a_1 = dem Atomgewicht, s_1 = dem spec. Gewicht für irgend einen Körper; seien ferner n_2, a_2, s_2 die entsprechenden Gröfsen für irgend einen anderen, so ist das Verhältnifs zweier Molekularvolumina $\delta : \delta_1 = \frac{n_2 a_2}{s_2} : \frac{n_1 a_1}{s_1}$, demnach $\delta_2 = \frac{n_2 a_2}{n_1 a_1} \cdot \frac{s_1}{s_2} \delta_1$. Da nun für feste und flüssige Körper als Einheit Wasser, für Gase desgleichen Wasserstoff zu setzen ist, so ist δ_1 und $s_1 = 1$ und es kommt $\delta_2 = \frac{n_2 a_2}{n_1 a_1 s_2}$ für den einfachsten Ausdruck des Molekularvolums.

Eine kurze Mittheilung von M. Schalfejew (1) behandelt die *specifischen Volumina* der *Elemente* in flüssigen und festen Körpern. Für die Halogene kam Er zum Schlufs, dafs sie in ihren Verbindungen als auch im freien Zustande folgende specifische Volumina repräsentiren : *Chlor* 21,24 und 27; *Brom* 24,27 und 30; *Jod* 26 und 27. Im Allgemeinen sind daher ihre Werthe Multipla von 3. Ferner scheint sich zu ergeben, dafs die Condensationsfähigkeit der in Verbindungen eingehenden *Halogene* ihren *Atomgewichten* umgekehrt proportional sei. Das Volum des Broms wird nur in einigen seiner Verbindungen gröfser, während das des Jodes in sämmtlichen Verbindungen zunimmt.

P. Grimaldi (2) hat ähnlich wie Bornetti (3), Marshall, Smith, Osmond (4), Tait (5) u. A. (6) Versuche angestellt über die Veränderung der Temperatur des *Dichtemaximums* des *Wassers* mit dem Druck. Er fand, dafs unter 50 atm Druck das Wasser bei 3,5° die gröfste Dichte besitzt (V = 0,9975302), während diese bei 3,4° wieder fällt. Sie steigt umgekehrt regelmäfsig von 4° bis zu 3,5° abwärts unter dem gleichen Druck. Hiernach ist also nicht, wie Tait (4) glaubt,

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 96. — (2) Gazz. chim. ital. **15**, 297. — (3) JB. f. 1884, 76. — (4) JB. f. 1883, 52. — (5) Daselbst. — (6) Siehe z. B. Puschl, JB. f. 1875, 20.

die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums dem Drucke proportional.

J. A. Groshans (1) hat Sein „Gesetz" der *Densitätszahlen* (2) nunmehr auch auf *Lösungen* ausgedehnt und dafür folgende Formel entwickelt. Bezeichnet A das (in Molekulargröfsen ausgedrückte) Gewicht Wasser, B die Densitätszahl und b das gefundene spec. Gewicht, so hat man $d = \frac{3\,A + B}{A + 3\,Const}$. Der Coëfficient 3 im Nenner ist von der Atomzahl des Moleküls Wasser hergenommen, damit nicht event. d = 0 werde (für Lösungen mit Alkohol ist dann statt 3 die Zahl 9 zu setzen u. s. w.). Die Erfahrung lehrte nun, dafs der Ausdruck für d auch gleich war : $d = 1 + \frac{B - 3\,Const}{3\,A + 3\,Const}$; wobei B stets mit einem constanten Factor $= \gamma$ multiplicirt auftrat, welcher letztere etwa = 1,23 war. Somit wird $d = 1 + \frac{B\gamma - 3\,M}{3\,A + 3\,M}$, wenn man mit M die obige Constante bezeichnet. Es ergab sich aber ferner, dafs, wenn a das Molekulargewicht der in Auflösung gebrachten Substanz und r diejenige Gröfse (Rest) vorstellt, welche verbleibt, wenn man nach der Auflösung (wobei in der Regel eine Contraction eintritt) von dem so erhaltenen Molekularvolum das Volum des ursprünglich zur Lösung benutzten Mittels (Wasser) abzieht, man die Gleichung aufstellen kann $a - r = 6\,B\gamma - 18\,M$ resp. $r = a + 18\,M - 6\,B\gamma$. In folgender Tabelle sind nach den von Thomsen angeführten Daten die obigen Gröfsen wie die Reste (= r) gegeben, letztere auch einerseits für $\gamma = 1,23$ und $\gamma = 1,24$ berechnet (3) :

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 1 bis 31. — (2) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 f. — (3) Vgl. Kremers, in dem JB. f. 1879, 10 citirten Buche.

Substanz	a	B	M	Reste		
				beobachtet	berechnet $\gamma = 1,23$	berechnet $\gamma = 1,24$
Verbindungen mit NH_4						
NH_4OH	35	9	+ 4	+ 41,2	+ 40,58	+ 40,04
NH_4Cl	53,5	11	+ 3,5	+ 37,6	+ 35,32	+ 34,66
NH_4Br	98	16	+ 3,5	+ 42,0	+ 42,92	+ 41,96
NH_4J	145	21	+ 3,5	+ 54,4	+ 53,02	+ 51,76
NH_4NO_3	80	13	+ 3,5	+ 46,8	+ 47,06	+ 46,28
$(NH_4)_2SO_4$	132	20	+ 4	+ 53,8	+ 56,40	+ 55,20
Verbindungen mit K						
KOH	56	7	0	+ 4,1	+ 4,34	+ 3,92
KCl	74,5	9	+ 1	+ 25,0	+ 26,08	+ 25,54
KBr	119	14	+ 1	+ 33,3	+ 33,68	+ 32,84
KJ	166	19	+ 1	+ 43,9	+ 43,78	+ 42,64
KNO_3	101	11	+ 1	+ 38,3	+ 37,82	+ 37,16
K_2SO_4	174	16	− 1	+ 35,8	+ 37,92	+ 36,96
Verbindungen mit Na						
NaOH	40	6	0	− 5,2	− 4,28	− 4,64
NaCl	58,5	8	+ 1	+ 16,0	+ 17,46	+ 16,98
NaJ	150	18	+ 1	+ 34,4	+ 35,16	+ 34,08
$NaNO_3$	85	10	+ 1	+ 27,0	+ 29,20	+ 28,60
Na_2CO_3	106	12	− 1	− 4,0	− 0,56	− 1,28
Na_2SO_4	142	14	− 1	+ 15,4	+ 20,68	+ 19,84
Chlorwasserstoff- und Salpetersäure						
HCl	36,5	5	+ 1	+ 17,7	+ 17,60	+ 17,30
HNO_3	63	7	+ 1	+ 29,0	+ 29,34	+ 28,92
Verbindungen $\overset{''}{R}X_2$						
$CaCl_2$	111	15	+ 1	+ 19,4	+ 18,30	+ 17,40
$BaCl_2$	208	27	+ 1	+ 26,0	+ 26,74	+ 25,12
$Ba(NO_3)_2$	261	31	+ 1	+ 48,0	+ 50,22	+ 48,36
$Pb(NO_3)_2$	331	41	+ 1	+ 49,5	+ 46,42	+ 43,96
Sulfate $\overset{''}{R}SO_4$						
$MgSO_4$	120	11	− 2	− 0,2	+ 2,82	+ 2,16
$FeSO_4$	152	15	− 2	+ 3,1	+ 5,30	+ 4,40
$CuSO_4$	159,5	17	− 2	− 0,9	− 2,46	− 3,48
$ZnSO_4$	161,5	17	− 2	− 2,7	− 0,54	− 1,56

Aus Obigem ist zu ersehen, dafs M fast immer eine ganze Zahl ist, event. nur mit dem Bruche $^1/_2$ behaftet; für die Verbindungen R′x und R″x_2 repräsentirt M fast ohne Ausnahme die Einheit. Aufserdem ergab sich nach einer Zusammenstellung von Daten für 13 Sulfate im Vergleich mit Chloriden (und auch Nitraten) allgemein, dafs r $(Cl_2—SO_4)$ = Const. [resp. r $(N_2O_6—SO_4)$ = Const.] war, dafs also namentlich für Chloride gegen-

über den Sulfaten die Gleichung $r = a + 18M - 6B\gamma$ auch verallgemeinert werden konnte in $(r-r') = (a-a') + 18(M-M') - 6\gamma(B-B')$. Endlich führte Er noch nachstehende Untersuchungen an, welche von A. C. Oudemans jr. ausgeführt waren und zeigten, daſs man die obige Gleichung $r = a + 18M - 6B\gamma$ mit einer von Ihm (Groshans) gegebenen : $r = \frac{18A + a}{d} - 18A$ (aus der obigen Definition von r hervorgehend) combiniren kann, wonach man erhält $B = \frac{(18A + a)(d-1) + 18M}{6d\gamma}$.
Die Untersuchungen betrafen folgende schwefligs. Salze, für welche, wie für die Sulfate (siehe obenstehende Tabelle) $M = -2$ war. Die Berechnung von B geschah mit $\gamma = 1{,}23$:

Substanz	A	t°	dt°/t°	B	B berechnet für $\gamma = 1{,}23$
$Mg(SO_3)_2$	343,201	17	1,03240	15	14,79
$Ca(SO_3)_2$	359,245	20	1,02450	17	16,82
$Zn(SO_3)_2$	377,211	17	1,02787	21	20,85
$Sr(SO_3)_2$	372,821	20	1,03024	23	22,72
$Ba(SO_3)_2$	349,045	19	1,03955	29	28,97
$Pb(SO_3)_2$	575,636	20	1,03132	39	39,18

R. Schiff (1) hat einen *Apparat* zur Bestimmung des *specifischen Gewichts* von *Flüssigkeiten* bei höheren Temperaturen construirt. Er besteht im Wesentlichen aus einem Trichter mit eingesenktem Thermometer, welcher mit einem Kölbchen verbunden ist, aus dem die Dämpfe der zur Erhitzung nöthigen Flüssigkeit entwickelt werden. In dem Trichter sitzt mittelst einer Befestigung (in Gestalt eines eisernen Löffelchens) das Pyknometer, dessen Hals in eine Capillare ausgezogen ist, die während des Wägens mit einem Glaszäpfchen verschlieſsbar ist. Während der Operation wird sie mit einem Helmchen verschlossen, an welchem ein hohler Stiel angesetzt ist, der nach Auſsen ragt und in dem die während des Erhitzens austretende Flüssigkeit sich wiederfindet. Nach beendeter Erhitzung (ca. 10 Minuten) hebt man das Pyknometer ab, verschlieſst und wägt es nach dem Erkalten. Zur Berechnung genügt es, den Cubikinhalt des Pyknometers und den Ausdehnungscoëfficienten seines

(1) Ber. 1885, 1538.

Glases zu kennen; hierfür wird das mit Quecksilber gefüllte Gefäfs zunächst im Aether- und sodann im Wasserdampf erhitzt. Aus der ersteren Operation erhält man die Daten für das Volum bei 34°, aus der zweiten den Ausdehnungscoëfficienten des Glases zwischen 34 und 100°, mit Hülfe dessen man aus dem Volum bei 34° dasjenige bei 0° berechnet.

J. A. Groshans (1) beschäftigte sich auf Grundlage Seines (2) „Gesetzes" der *Densitätszahlen* mit den *spec. Gewichten* derjenigen krystallwasserhaltigen *Salze*, welche sowohl mit der gleichen Menge Wasser krystallisiren als auch im Uebrigen die gleiche Anzahl von Atomen im Molekül besitzen. Sind, wie früher ausgesprochen, die spec. Gewichte (bei vergleichbaren Temperaturen) den Densitätszahlen proportional, so hat man $d/d' = B/B'$ (d = Dichte, B = Densitätszahl) also $B/d = k$ (einer Constante). Nun ist aber auch das Molekularvolum $v = a/d$ (a = dem Molekulargewicht, d = dem spec. Gewicht) nach Ihm = Const.; weshalb die Gleichung besteht: $v/k = a/B =$ Const. Aus dieser letzteren folgt, dafs die Gleicheit der Molekularvolumina einer Körpergruppe jedesmal statthat, wenn für dieselbe $a/B =$ Const. besteht. Diefs traf wirklich angenähert zu bei folgenden Doppelsalzen der *Selensäure* mit *Ammoniak*; für die nebenstehenden der *Schwefelsäure* mit Ammoniak wurde zugleich $k = B/d$ bestimmt:

$\overset{II}{R}(SeO_4)_2(NH_4)_2 . 6 H_2O$ $\overset{II}{R}(SO_4)_2(NH_4)_2 . 6 H_2O$

Serie SeO_4					Serie SO_4			
$\overset{II}{R}$	d Topsoë	Mol. Vol.	$B = 54 + \overset{II}{R}$	$k = B/d$	$\overset{II}{R}$	d Schiff	$B = 44 + \overset{II}{R}$	$k = B/d$
Mg	2,035	223,5	59	29,0	Mg	1,680	49	29,2
Fe	2,160	225,4	63	29,2	Fe	1,813	53	29,2
Mn	2,093	232,1	63	30,1				
Co	2,212	221,3	65	29,4	Co	1,873	55	29,4
Ni	2,228	219,7	65	29,2	Ni	1,915	55	28,7
Cu	2,221	222,5	65	29,3	Cu	1,931	55	28,5
Zn	2,200	225,5	65	29,6	Zn	1,910	55	28,8
Cd	2,307	235,3	70	30,3	Cd	2,073	60	28,9
			Mittel =	29,5			Mittel =	28,9

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 236. — (2) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 f.

Für die *Kaliumdoppelsalze* der Selensäure und der Schwefelsäure (des *Magnesiums*, *Nickels*, *Kobalts*, *Kupfers*, *Zinks*) der allgemeinen Formel $\overset{II}{R}(SeO_4)_2(NH_4)_2 . 6 H_2O$ resp. $\overset{II}{R}(SO_4)_2(NH_4)_2 . 6 H_2O$ wurde die Constante k = B/d im Mittel zu 24,0 (Selenate) resp. 23,5 (Sulfate) gefunden. Vergleichsweise ähnliche Constanten wurden auch für die einfachen *Salze* der Selen- und Schwefelsäure mit obigen Metallen erhalten, aber für sich verschieden in der Gröfse, je nach dem Wassergehalt; so dafs die Salze mit resp. 2, 4, 5, 6 und 7 Mol. Wasser unter sich ähnliche Werthe für k = B/d zeigten. Auch folgende Körper der allgemeinen Formel $\overset{II}{R}\,\overset{IV}{R}X_6 . 6 H_2O$ gaben ähnliche zwischen den Zahlen 26 und 29 schwankende Gröfsen für k : die *Fluorsilicate* von Magnesium, Mangan, Nickel, Kupfer, Kobalt, Zink; die *Chloroplatinate* von Mangesium, Mangan, Nickel, Kupfer, Eisen, Cadmium; die *Chloropalladinate* von Magnesium, Nickel und Zink; die *Zinnfluoride* von Mangan und Cadmium; die *Zirkonfluoride* von Nickel und Zink, sowie das *Platinbromid* des Nickels. Folgende Tabelle enthält aufserdem die *Molekularvolumina* der beiden Hauptgruppen :

$\overset{II}{R}SiF_6$		$\overset{II}{R}PtCl_6$		$\overset{II}{R}SiF_6$		$\overset{II}{R}PtCl_6$	
$\overset{II}{R}$	Mol.-Volum	$\overset{II}{R}$	Mol.-Volum	$\overset{II}{R}$	Mol.-Volum	$\overset{II}{R}$	Mol.-Volum
Mg	155,6	Mg	222,5	Cu	143,4	Cu	212,8
Mn	164,6	Mn	213,0	Co	149,2	Fe	211,3
Ni	146,4	Ni	206,3	Zn	149,5	Cd	218,7

Die obigen Densitätszahlen B (aus der ersten Tabelle) wurden von Ihm wie früher (1) ziemlich willkürlich auf Grundlage einer Anschauung erhalten, wonach analog sich verhaltende Elemente (Cl, Br, J ; P, As, Sb) analoge Densitätszahlen oder solche mit gleicher Differenz besitzen. Von den oben vorkommenden zeigen *Mangan* und *Eisen* die gleichen Densitätszahlen

(1) Siehe die JB. f. 1884, 46 und 48 angeführten Abhandlungen (von Groshans).

= 9; ebenfalls *Kobalt*, *Nickel*, *Kupfer* und *Zink* = 11; die Densitätszahl des *Magnesiums* ist gleich 5, die des *Selens* = 7, die des *Cadmiums* = 16; für *Silicium* nahm Er B = 4, für *Zirkonium* = 9, für *Palladium* = 14, für *Zinn* = 14 und *Platin* = 24 an. *Kohlenstoff* endlich zeigt die Densitätszahl 1.

Aus einem Aufsatz von J. G. Mac-Gregor (1) über die *Dichte* und *Wärmeausdehnung* von *Kupfersulfat*lösungen ist Folgendes zu entnehmen. Derselbe fand in Gemeinschaft mit Ewing, dafs (bei Anwendung von Lösungen mit einem Gehalt von 0,28 bis 26,11 Proc. krystallisirten Salzes) 1) die thermische Ausdehnung von Kupfersulfatlösungen bei niederer Temperatur gröfser als die des Wassers ist; 2) bei steigender Temperatur die Differenz beider Gröfsen abnimmt; 3) bei hinreichend hoher Temperatur diese Gröfsen bei einigen Lösungen bestimmt, wahrscheinlich aber bei allen gleich werden. Die Dichtigkeitsabnahme Δ für 1° berechnete Er (bei Anwendung einer Lösung mit 19,92 Proc. krystallisirten Salzes) für folgende Temperaturen, wie folgt:

T =	15	20	30	40	50°
$\Delta . 10^5$ =	35	36	40	48	60

(Die Dichte bei 15,55° ist gleich 1,1357). Die Dichtigkeitsabnahme wächst hiernach bei steigender Temperatur; sie wächst gleichfalls fast durchgängig mit der Concentration. — Das Maximum der Zusammenziehung tritt bei einer Lösung mit 1,34 Proc. wasserfreien Salzes ein. Setzt man 0,0135 g wasserfreien Salzes zu 1 ccm Wasser von 25°, so wird das Volum der Lösung etwa gleich 0,99515 ccm.

A. C. Oudemans jun. (2) bestimmte die *Dichte* und den *Ausdehnungscoëfficienten* des sorgfältig (über Natrium) gereinigten und im leeren Raum fractionirten *Aethyläthers* und zwar erstere mittelst kleiner Gay-Lussac'scher Fläschchen mit flachem Boden, deren cylindrischer Theil durch eine sehr enge Röhre (Capillare) von dem Reservoir zur Aufnahme der Flüssigkeit getrennt war. Der Hals der Flaschen war mit einer Marke

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 620. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 269.

versehen und wurde der obere Theil nicht mit einem Glasstöpsel, sondern zum besseren Verschlufs mit einem Kautschuküberzug (an einem Glasstab) versehen. Mit diesem Apparat liefs sich die Dichte bis auf $^1/_{20000}$ genau feststellen. Folgendes sind die aus einer Reihe von Versuchen abgeleiteten Volumänderungen des Aethers bei verschiedenen Temperaturen :

$$\text{I}\ V_t = V_0\,(1 + 0{,}00150455\ t + 0{,}000004136\ t^2 + 0{,}0000000169\ t^3)$$
$$\text{II}\ V_t = V_0\,(1 + 0{,}0014973\ t + 0{,}0000038\ t^2 + 0{,}0000000075\ t^3)$$
$$\text{III}\ V_t = V_0\,(1 + 0{,}0014432\ t + 0{,}00000802\ t^2 + 0{,}000000064\ t^3)$$
$$\text{IV}\ V_t = V_0\,(1 + 0{,}001483\ t + 0{,}00000524\ t^2 + 0{,}0000000144\ t^3)$$
$$\text{V}\ V_t = V_0\,(1 + 0{,}0015002\ t + 0{,}00000392\ t^2 + 0{,}00000000113\ t^3)$$
$$\text{VI}\ V_t = V_0\,(1 + 0{,}0014644\ t + 0{,}000005781\ t^2 + 0{,}0000000233\ t^3).$$

Es ergab sich ferner die Dichte des Aethers bei 0° im Mittel = 0,73590, während aus den obigen Zahlen berechnet wurden : die Dichte bei 15° = 0,7192 und bei 35° (dem Siedepunkt) = 0,6960 (1). Diese Gröfsen stimmten mit den von Kopp (1) gefundenen gut überein, während sie mit denen von Muncke und Pierre (1) differirten. — Auch die *Brechungsexponenten* des Aethers untersuchte Derselbe und zwar für eine Reihe von (unten in der Tabelle verzeichneten) Strahlen. Die Beobachtung für Tl_α liefs sich leicht mit Hülfe einer Gasflamme ausführen, in welche man etwas Thalliumchlorür brachte, wohingegen für K_α und Rb_α eine Lösung der Chloride angewendet werden mufste sowie für H_α, H_β und H_γ eine Geifsler'sche Röhre, welche zwischen den beiden Elektrodenenden eines Ruhmkorff'schen Apparats eingeschaltet war. Um die Güte des verwendeten Prisma's zu controlliren, bediente Er sich des Wassers, dessen Brechungsexponent für Na_α bei 15° = 1,3335 ist, auf welche Daten das Prisma stets vor der Anwendung geprüft wurde. Es wurden, auf Luft bezogen, folgende Brechungexponenten gefunden :

(1) Vgl. die Zahlen von J. Pierre, JB. f. 1847 u. 1848, 60 f., von Muncke (in den JB. nicht übergegangen), welcher fand : $V_t = V_0\,(1 + 0{,}00150268\ t + 0{,}00000255214\ t^2 + 0{,}00000015783\ t^3 + 0{,}000000004166\ t^4)$ sowie von Kopp, JB. f. 1847 und 1848, 65 f.

t^0	K_α	Li_α	H_α	Na_α	Ca_β	Tl_α	H_β	Sr_δ	H_γ	Rb_α
0	1,3604	1,3622	1,3629	1,3644	1,3656	1,3664	1,3690	1,3705	1,3729	1,3739
5	1,3575	1,3593	1,3600	1,3614	1,3626	1,3634	1,3660	1,3675	1,3699	1,3708
10	1,3545	1,3563	1,3570	1,3585	1,3597	1,3605	1,3631	1,3645	1,3668	1,3677
15	1,3516	1,3534	1,3541	1,3555	1,3567	1,3575	1,3601	1,3615	1,3638	1,3647
20	1,3486	1,3504	1,3511	1,3525	1,3537	1,3545	1,3571	1,3585	1,3608	1,3617
25	1,3457	1,3475	1,3481	1,3495	1,3507	1,3515	1,3541	1,3555	1,3578	1,3586
30	1,3427	1,3445	1,3451	1,3466	1,3478	1,3486	1,3512	1,3525	1,3547	1,3555
35	1,3398	1,3416	1,3422	1,3437	1,3448	1,3456	1,3482	1,3495	1,3517	1,3525

Hieraus kann man den absoluten Brechungsexponenten erhalten durch Multiplication mit dem Brechungsindex der Luft, der durch die Formel 1,000286 — 0,00000079 (t — 10) repräsentirt wird; wodurch man Zahlen erhält, die um 0,0004 höher sind als diejenigen der Tabelle. — Endlich führte Er aus, daſs die Landolt'sche Formel (n — 1) V (1) zu beinahe constanten Werthen (für verschiedene Temperaturen) führe, während die von Lorentz (2) gegebene dieſs nicht leiste.

R. Schiff (3) beschrieb einige physikalische Eigenschaften des *Thiophens* (4). Er stellte dasselbe nach Volhard und Erdmann dar (5). Die *Dichte* ergab sich bei 0° zu D^0_4 = 1,08844; bei 15,4° zu $D^{15,4}_4$ = 1,07047; bei 84° (dem Siedepunkt) D^{84}_4 = 0,98741; aus letzterer Zahl fand sich das *Molekularvolum* M/D = 84,93. Die *Ausdehnungs*gleichung folgte aus den auch bei anderen Temperaturen vorgenommenen Dichtebestimmungen: $V_t = 1 + 0{,}001057539\,t + 0{,}00000175013\,t^2 + 0{,}0000000027441\,t^3$; wonach der Ausdehnungscoëfficient bei t^0: dV/dt wird $= 0{,}001057539 + 0{,}00000350026\,t + 0{,}0000000082323\,t^2$. Die *Capillaritätsconstanten* ferner bestimmte Er wie folgt (6):

(1) Statt d ist gesetzt 1/V, wodurch sich die ursprüngliche Formel in die obige verändert. — (2) Ann. Phys. [2] **9**, 64, in den JB. nicht übergegangen. — (3) Ber. 1885, 1601. — (4) JB. f. 1883, 850, 1770. — (5) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe. — (6) Vgl. über die Constanten JB. f. 1882, 66 f. und f. 1884, 101 ff.

t^0	hc	a^2 mm	a^2 berechnet mm
17,6	17,66	6,389	6,389
22,6	17,35	6,277	6,277
42,5	16,10	5,825	5,831
48,3	15,76	5,702	5,701
65,0	14,74	5,333	5,327
74,0	14,18	5,123	5,126
82,0	13,67	4,946	4,947
84,0	13,55	4,902	4,901

Diese Resultate sind gegeben durch die allgemeine Gleichung : $a^2 = 6,783 - 0,0224\ t$; wonach die Gröfsen „a^2 berechnet" zusammengestellt sind. Aus derselben Gleichung würde die kritische Temperatur sich ergeben zu $302,8^0$ oder in absolutem Mafse $T = 576^0$.

A. Violi (1) hat für die *Molekulargeschwindigkeit* von *Gasen* folgende Sätze aufgestellt : 1) Die der mittleren Energie entsprechende Molekulargeschwindigkeit ist gleich der mittleren Proportionale aus dem Luftdruck und der Summe der „Ausdehnungs- und Eigenbewegungsenergie". 2) Die wahrscheinliche Molekulargeschwindigkeit ist die mittlere Proportionale aus dem Luftdruck und der Differenz zwischen den Energien der Ausdehnung und der Eigenbewegung. 3) Die wahre Molekulargeschwindigkeit ist die mittlere Proportionale zwischen dem Luftdruck und der Ausdehnungsenergie der Moleküle.

Aus einer Untersuchung von G. de Franchis (2) über einige Beziehungen zwischen der Ausflufsgeschwindigkeit, den specifischen *Wärmen* und dem mittleren Quadrat der *Molekulargeschwindigkeit* der *Gase* seien folgende Schlufsresultate hervorgehoben : 1) Die specifischen Wärmen zweier Gase für gleiche Volumina und constanten Druck verhalten sich wie die Gesammtzahlen der in ihren Volumeinheiten enthaltenen *Atome*. 2) Verbinden sich mehrere Gase von gleicher specifischer Volumenwärme (also gleicher Atomzahl in der Volumeinheit) und findet dabei eine Volumabnahme statt, so hat die *Verbindung*

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 238. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 617.

die gleiche specifische Wärme wie die Bestandtheile, multiplicirt mit dem Verhältnifs der Volumina vor und nach der Verbindung. — Aus der Mayer'schen Formel für das Wärmeäquivalent : $E = \frac{P \, . \, a}{\delta(c - c')}$ ferner, in welcher P den Druck, a den Ausdehnungscoëfficienten sowie c und c' die spec. Gewichts-Wärmen des Gases für constanten Druck und constantes Volum bedeuten, leitet Er nach den obigen Untersuchungen die Gleichung : $\frac{c}{c'} = 1 + \frac{2}{n(c - 1)} = 1 + \frac{2}{2{,}409 \, . \, n}$ ab, worin n gleich der Anzahl der Atome im Molekül ist; und zwar unter der Annahme, dafs man für *Wasserstoff* nahezu $c/c' = c/(c - 1)$ setzen könne.

K. Krajewitsch (1) leitete für die *Spannkraft* der *Gase* und namentlich der *Luft* aus technischen Versuchen folgende Gesetze ab : 1) Bei grofser Verdünnung der Luft vermindert sich das Product aus Volum und Spannkraft, wenn die Spannkraft wächst (im Gegensatz also zum Boyle-Mariotte'schen Gesetz). 2) Wenn die Luft eine gewisse Verdünnung erreicht, verliert sie ihre Spannkraft, sie besitzt alsdann eine minimale *Dichte*, welche wahrscheinlich mit Abnahme der Temperatur wächst. 3) Der Coëfficient der *Ausdehnung* der verdünnten Luft ist sehr klein und hat wahrscheinlich einen Grenzwerth. 4) Obige Gesetzmäfsigkeiten gelten wahrscheinlich auch für die anderen Gase sowie *Dämpfe*.

C. Schall (2) brachte eine Abhandlung über die Beziehung der *Ausdehnung* einiger Substanzen im *Gas*, *Dampf-* und *Flüssigkeits*zustand zur absoluten *Temperatur*. Wird das Boyle'(Mariotte')sche Gesetz für vollkommene Gase als genau betrachtet, so ist (wenn p den Druck bedeutet, den ein Gas vom Volumen v ausübt, n die Anzahl der in den Volumen enthaltenen Molekeln, u den Mittelwerth der Geschwindigkeit und T die absolute Temperatur vorstellt) $p_1/p_2 = v_1/v_2 = \frac{u_1^2}{u_2^2} = T_1/T_2$. Die *Gasvolumina* verhalten sich also hiernach wie die absoluten

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 315. — (2) Ber. 1885, 2063.

Temperaturen. Die *Dämpfe* von Flüssigkeiten jedoch, welche sich bei der Ueberhitzung bis zu einem bestimmten Wärmegrade stärker ausdehnen als die vollkommenen Gase, oberhalb desselben oder bei demselben jedoch eine diesen gleiche Ausdehnung erhalten, wobei die Dichte constant bleibt, d. h. normal : besitzen unterhalb dieser Temperatur eine *Dichte,* welche sich angenähert umgekehrt wie die Quadrate der absoluten Temperaturen verhält. Daher ergiebt sich : $\frac{D_1}{D_2} = \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2$; oder $D_2 = D_1 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2$; oder $T_2 = T_1 \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$; die im überhitzten Zustand befindlichen *Dampfvolumina* verhalten sich also, im Gegensatz zu den Gasvoluminen, den Quadraten der absoluten Temperatur proportional. Geprüft wurde diese Regel an einer Reihe von Körpern, anorganischen wie organischen; es ergab sich zudem, dafs die Volumvermehrung der *Flüssigkeiten* angenähert nach der dritten Wurzel aus der absoluten Temperatur erfolgt : $\frac{v_1}{v_1} = \sqrt[3]{\frac{T_1}{T_2}}$.

Aus Versuchen von E. W. Morley (1) über den Feuchtigkeitsgehalt von *Gasen,* welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet wurden, geht hervor, dafs *Luft,* welche etwas angefeuchtet durch die Säure strich, nicht völlig ausgetrocknet wurde, sondern noch in einem Liter $^1/_{450}$ bis $^1/_{500}$ mg Wasser besafs. Die Untersuchung wurde in der Weise durchgeführt, dafs Er ein bestimmtes Volum Luft zuförderst durch concentrirte Schwefelsäure leitete und sodann durch einen Liebig'schen Kaliapparat sog, an dem eine sechste Kugel angeschmolzen war, welche letztere mit (etwas) verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, während die anderen fünf die concentrirte Säure enthielten, vom spec. Gewicht 1,8344 bis 1,8394 (bezogen auf Wasser von 4°). Das aufgenommene resp. nicht durch die Säure absorbirte Wasser wurde durch den Druck mit Hülfe eines Barometers gemessen, welcher die Tension des in der austretenden Luft befindlichen

(1) Sill. Am. J. [3] **30**, 140; Zeitschr. anal. Chem. 1885, 533.

Wasserdampfs (1) angab. — Die Versuche stehen in Uebereinstimmung mit denjenigen von Dibbits (2), welcher fand, daſs die obige Menge von durch Schwefelsäure nicht absorbirter Feuchtigkeit der Luft an Phosphorsäureanhydrid abgegeben wird.

A. Bartoli (3) constatirte wie Quincke (4), daſs sowohl *Wasserstoff* als auch *Sauerstoff* durch *Glas* nicht diffundiren, selbst nicht, wenn ersteres Gas unter einem Drucke von 10 bis 20 atm, letzteres unter einem solchen von 4 bis 8 atm in einer dünnwändigen Glasröhre entwickelt wird. Die Probe wurde angestellt mittelst eines empfindlichen Galvanometers, welches anzeigte, daſs ein anderer Polarisationsstrom, als der, welcher von der Ungleichheit der Goldschichten (womit die betreffenden, zum Versuch dienenden Glasröhren überzogen waren) herrührte, bei dem Versuch nicht auftrat, mithin auch kein Gas diffundirte. Zu dem Versuch wurden die Röhren später in eine Lösung von Natriumsulfat getaucht.

L. Cailletet (5) theilte eine Abänderung Seines (6) Verfahrens zur Verflüssigung von *Gasen (Sauerstoff)* mit, darin bestehend, daſs Er auf das flüssige *Aethylen* (als Kältemittel), welches sich dann also nicht im Vacuum zu befinden braucht (7), einen raschen Strom abgekühlter Luft oder abgekühlten Wasserstoffs leitete, welcher jenes rasch zum Verdunsten bringt. Die Operation geschieht in einem *Apparat*, bestehend aus einem Recipienten von Stahl, woran unten ein schlangenförmiges Gefäſs von Kupfer sitzt, das mit einem Hahn versehen ist. Letzteres wird mittelst Methylchlorid (welches man durch einen raschen Luftstrom zu dem Zwecke verdampft) auf — 70° abgekühlt und wird sodann, nachdem das Aethylen eingeführt ist, der Gasstrom hinzugeleitet. Man erhält auf die Weise eine Temperatur von — 123°, innerhalb welcher der vorher comprimirte Sauerstoff sehr bald zu einer Flüssigkeit wird.

(1) JB. f. 1876, 36. — (2) Daselbst, 37. — (3) Gazz. chim. ital. **14**, 544. — (4) JB. f. 1877, 63. — (5) Compt. rend. **100**, 1033; Chem. News **51**, 229. — (6) JB. f. 1882, 56, 117; f. 1883, 73. — (7) Vgl. JB. f. 1883, 75.

J. Dewar (1) beschrieb, wesentlich für *Vorlesungszwecke*, einen *Apparat* zur Verflüssigung von *Gasen (Sauerstoff* u. s. w.), welcher derart eingerichtet ist, daſs zunächst flüssiges Aethylen unter 25 mm zum Sieden gebracht (2) und sodann der innerhalb desselben (in einer Röhre) gebrachte Sauerstoff u. s. w. comprimirt werden kann. Die Leitungsröhren sind aus Kupfer angefertigt. Statt des flüssigen Aethylens konnte Er auch feste Kohlensäure oder (besser) Stickoxydul anwenden, welche erstere unter 25 mm bei — 115°, während letzteres unter gleichem Druck bei — 125° siedet. — Es ist aber in diesem Fall eine höhere Pressung als 50 atm und zwar 80 bis 100 atm vonnöthen. — Er lieferte ferner folgende Zusammenstellung für *kritische Temperatur* und *Druck* von Gasen und *Flüssigkeiten*, unter welchen die Daten für *Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyan, Methan* und *Aethan* neu waren :

Name und Formel		T = kritische Temperatur	P = kritischer Druck	$\frac{T}{P}$
Chlor	Cl_2	141,0°	83,9	5,0
Chlorwasserstoff	HCl	52,3	86,0	3,7
Sauerstoff	O_2	— 113,0	50,0	3,2
Wasser	H_2O	370,0	195,5	3,3
Stickstoff	N_2	— 146,0	35,0	3,6
Schwefelwasserstoff	H_2S	100,2	92,0	4,0
Ammoniak	H_3N	130,0	115,0	3,5
Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	220,0	38,7	15,4
Stickoxydul	N_2O	35,4	75,0	4,1
Schweflige Säure	SO_2	155,4	78,9	5,4
Methan	CH_4	— 99,5	50,0	3,5
Acetylen	C_2H_2	37,0	68,0	4,5
Aethylen	C_2H_4	10,1	51,0	5,5
Aethan	C_2H_6	35,0	45,2	6,8
Amylen	C_5H_{10}	191,6	33,9	13,7
Benzol	C_6H_6	291,7	60,4	9,3
Chloroform	$CHCl_3$	268,0	54,9	9,9
Chlorkohlenstoff	CCl_4	282,0	57,6	9,6
Kohlensäure	CO_2	31,9	77,0	4,0
Schwefelkohlenstoff	CS_2	277,7	78,1	7,0
Cyan	C_2N_2	124,0	61,7	6,4

In einem Aufsatz, welcher im Uebrigen von den Phänomenen handelt, welche die *Gase* beim Verdampfen im Vacuum zeigen,

(1) Chem. News **51**, 27. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 75.

constatirte J. v. Wroblewski (1) zunächst, dafs die mit dem *Wasserstoffthermometer* gemessenen Temperaturen für die Verflüssigung von Sauerstoff (2) u. s. w. unrichtig seien. Er hat mit Hülfe der thermoëlektrischen Säule nachgewiesen, dafs diese die verglichenen niederen Temperaturen höher giebt als das Wasserstoffthermometer. Statt der früher (3) für die Erstarrung des Stickstoffs angegebenen Temperatur von — 214° fand Er beispielsweise mittelst der thermoëlektrischen Säule die höhere Zahl von — 203°. Für *Stickstoff*, *Sauerstoff* und *Kohlenoxyd* berechnete, resp. bestimmte Er die Siedepunkte und zwar unter dem Drucke 740 mm, abnehmend bis zu 40 resp. 20 mm. Aus der diefsbezüglichen Tabelle (4) seien folgende Daten hervorgehoben : Sauerstoff siedet unter 740 mm bei — 181,5°, unter 20 mm bei — 200,4°; Stickstoff unter 740 mm bei — 193°, unter 42 mm bei — 206°; Kohlenoxyd unter 735 mm bei — 190°, unter 40 mm bei — 201,6°. — Wenn man den *Wasserstoff* (5) abkühlt durch flüssigen Stickstoff, den man sodann im Vacuum sieden läfst, einem Druck von 180 bis 190 atm aussetzt und sodann plötzlich bei Atmosphärendruck sich ausdehnen läfst, so erhält man eine graue schaumähnliche Masse, die bei ihrer Entstehung eine Temperatur von — 208 bis — 211° aufweist, je nach dem Druck, unter welchem sie sich befindet.

Ein recht lesenswerther Vortrag von J. J. Coleman (6) über die Verflüssigung von *Gasen*, Wirkung starker *Kälte* sowie hoher *Temperatur* beschäftigt sich nur mit bekannten Thatsachen.

H. Brereton Baker (7) bestätigte die Versuche von Dixon (8), dafs in trockenen *Gasen (Sauerstoff)* eine Verbrennung verbrennlicher Substanzen (*Kohle*, amorpher *Phosphor)* nicht stattfinden kann, wenn letztere durchaus trocken zur Anwendung kommen. Selbst bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd

(1) Compt. rend. **100**, 979. — (2) JB. f. 1883, 75; f. 1884, 323. — (3) In der JB. f. 1883, 75 besprochenen Abhandlung; siehe auch JB. f. 1884, 323 f. — (4) Vgl. JB. f. 1884, 328. — (5) Siehe JB. f. 1884, 323. — (6) Chem. News **51**, 174. — (7) Chem. Soc. J. **47**, 349. — (8) JB. f. 1884, 89 f.

wird weder trockne Kohle noch trockner amorpher Phosphor durch trocknen Sauerstoff (über einem Argand-Brenner) verbrannt. Wird nur eine sehr geringe Menge Wasser zugelassen, also ein wenig feuchter Sauerstoff verwendet, so findet (bei Rothgluth) eine unvollkommene Verbrennung (von Kohle) statt, und zwar um so unvollkommener, je weniger feucht der Sauerstoff ist, natürlich bis zu einer bestimmten Grenze.

J. T. Bottomley (1) theilte Versuche mit, welche die Condensation von *Gasen* (kohlensäurehaltige *Luft*) an *Glas*oberflächen betrafen (2). Dieselben zeigten, daſs nur durch ziemlich hohe Erwärmung mit Anwendung der Luftpumpe sämmtliches Gas (Luft) vom Glase (welches in Gestalt von dünnen Glasfäden zur Anwendung kam) abgetrieben werden konnte und keineswegs durch die Vacuumpumpe allein. Auf einer derartigen Glasoberfläche von 1448 qcm hatten sich bei 15° unter 760 mm Druck 0,45 ccm trocknes Gas angesammelt, welche aus 8,24 Proc. Kohlensäure und im Uebrigen aus Luft bestanden. — Nach einem zweiten Versuch hatten sich an 3527 qcm 0,41 ccm Gas verdichtet, welches aber 78,6 Proc. Kohlensäure enthielt.

R. Bunsen (3) hat in weiterer Ausdehnung Seiner (4) Versuche über die Verdichtung (Adsorption) der Kohlensäure an blanken Glasflächen nunmehr die *capillare Gasabsorption* zum Gegenstand Seiner Untersuchungen gemacht und zu dem Ende zunächst festgestellt, welche Rolle hierbei die vom Glase hartnäckig zurückgehaltenen Wasserbeschläge minimaler Dicke spielen. Der hierzu dienende *Apparat* bewirkte mit Hülfe einer Wasserluftpumpe (als Saugapparat) die Durchführung eines (durch einen einfachen Druckregulator geregelten) Luftstroms, der zunächst sorgfältig mittelst Kali, Chlorcalcium, Schwefelsäure und endlich Phosphorsäureanhydrid gereinigt, resp. ge-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 158; Chem. News **51**, 85. — (2) Vgl. Bunsen, JB. f. 1883, 76 f.; f. 1884, 94. — (3) Ann. Phys. [2] **24**, 321. — (4) JB. f. 1883, 76 f.; f. 1884, 94.

trocknet war, durch feuchte Glasfäden von bekannter Oberfläche; danach wurde dann die Dicke der auf den Fäden verbleibenden Wasserschicht bestimmt, durch Wägung von 3 mit Phosphorsäureanhydrid und Glasperlen versehenen U-Röhren, durch welche die Luft abermals strich. Die Fäden selbst befanden sich im Kopfe einer hohen Röhre, welche auf ihrer ganzen Länge getheilt war (Gefäſsbarometer) und deren Gefäſs in einer gewöhnlichen Quecksilberwanne bestand. Um sie auf constante Temperatur (bis 500°) erhitzen zu können, war die Röhre mit einem schmiedeeisernen Cylinder umgeben, der unten offen und völlig mit dicker Asbestpappe ausgekleidet war. Die hier hinan schlagenden, im Ganzen 6 Flammen wurden mit Halbschornsteinen umgeben und wurde die betreffende Temperatur mit einem Quecksilber-, resp. Luftthermometer gemessen. Folgendes waren die Wassermengen, welche von 22,4291 g, einer Oberfläche von 2,11 qm entsprechend, bei den angegebenen Temperaturen fortgeführt wurden, und zwar giebt Spalte I die Dauer der Erhitzung in Stunden, Spalte II die bis zum jedesmaligen Aufhören der Verdunstung vom Luftstrom fortgeführten Wassermengen in mg an :

23°		107°		215°		329°		415°		468°		503°	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
18	5,9	15	6,6	12	1,0	12	2,6	12	3,0	11	1,8	12	0,9
11	2,8	12	1,3	14	1,3	12	1,3	12	1,7	12	0,1	12	—
12	1,9	12	0,2	12	0,3	12	—	12	0,2	—	—	—	—
12	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sa. 63	11,8	39	8,1	38	2,6	36	3,9	36	4,9	23	1,9	24	0,9

Die Versuche zeigen, daſs nicht nur die Verdunstung capillarer Wasserschichten sehr langsam erfolgt, sondern auch erst bei hohen Temperaturen; sie zeigen ferner an, daſs in nicht verdampfbarem Zustande aus der Gesammtmenge = 34,1 mg an Wasser folgende Mengen bei folgenden Temperaturen zurückgehalten wurden :

bei	23°	107°	215°	329°	415°	468°	503°
	22,3	14,2	11,6	7,6	2,8	0,9	0,0

Zugleich berechnete resp. schätzte Er, daſs der Capillardruck in der Nähe der Glasfläche bei den hohen Temperaturen eine Höhe von Hunderten atm erreichen müsse. — Die folgenden Versuche von Ihm betrafen nunmehr die Constatirung der Thatsache, daſs an *völlig trocknen* Glasfäden so gut wie keine Verdichtung von Gasen *(Kohlensäure)* stattfindet, daſs dagegen bei Einführung selbst einer sehr geringen Menge Feuchtigkeit dieses statthat und zwar, in Uebereinstimmung mit Seinen früheren (1) Versuchen (wodurch zugleich die Einwände von Kayser (2) zurückgewiesen sind) um so mehr, je höher die Temperatur steigt, mithin je mehr der Capillardruck wächst. Der scheinbare Widerspruch also der aus folgender Tabelle hervorgehenden Thatsache der Nicht*adsorption* der Kohlensäure an völlig trocknen Glasflächen mit den früheren (2) Untersuchungen ist dahin aufzuklären, daſs bei letzteren die Glasfäden nur scheinbar, in Wahrheit aber nicht trocken waren. Sie wurden damals nur etwas unterhalb 20° getrocknet. Nunmehr fand Er die in folgender Tabelle niedergelegten Facta :

Nr. der Beobacht.	T	V	$\frac{V_1-V_0}{T_1-T_0}$	t°	P
1	0,000	0,00	—	23,6	0,7126
2	0,823	0,00	—	22,8	0,7394
3	1,823	— 0,14	—	23,9	0,7420
4	2,823	+ 0,03	—	25,2	0,7412
5	3,823	— 0,09	—	24,3	0,6338
6	4,776	— 0,03	—	25,1	0,5858
7	5,772	— 0,06	—	24,0	0,5857
8	6,772	+ 0,03	—	24,7	0,5890
9	7,687	23,80	26,27	18,7	0,4924
10	8,012	28,73	14,76	19,2	0,4751
11	8,553	33,99	9,72	18,3	0,4480
12	9,095	37,65	6,75	19,0	0,4312
13	9,595	39,30	3,30	18,3	0,4224
14	10,032	40,58	3,00	19,2	0,6187
15	10,612	41,78	2,03	18,6	0,6082
16	11,612	43,77	1,99	17,8	0,6021
17	12,612	44,66	0,89	18,6	0,5981
18	13,612	45,36	0,70	19,2	0,5941
19	14,612	45,77	0,41	20,2	0,5941
20	15,612	46,16	0,39	21,3	0,5941
21	16,695	46,42	0,24	21,8	0,5941

(1) JB. f. 1883, 76 f.; f. 1884, 94. — (2) JB. f. 1884, 94.

. der ...acht.	T	V	$\frac{V_1 - V_0}{T_1 - T_0}$	t^0	P
22	17,602	46,71	0,32	21,6	0,5921
23	18,602	46,94	0,23	22,2	0,5916
4	19,602	47,24	0,30	22,3	0,5899
5	20,602	47,27	0,03	22,3	0,5897
6	21,727	47,34	0,06	22,7	0,5898
7	22,592	47,46	0,14	21,9	0,5883
8	23,592	47,42	— 0,04	22,8	0,5890
9	24,592	47,71	0,29	23,3	0,5881
0	26,592	47,88	0,09	22,4	0,5871
1	27,592	48,06	0,18	21,0	0,5867
2	28,592	48,10	0,04	20,7	0,5854
3	29,592	48,15	0,05	20,6	0,5839
4	30,592	48,16	0,01	20,8	0,5832
5	31,592	48,30	0,14	20,4	0,5821
6	32,592	48,32	0,02	18,6	0,5823
7	33,592	48,42	0,10	17,8	0,5821
8	34,592	48,44	0,02	19,1	0,5831
9	35,592	48,51	0,07	19,1	0,5840
0	36,696	48,50	— 0,01	19,4	0,5823
41	37,696	48,57	0,07	19,4	0,5777
42	38,696	48,48	— 0,09	18,3	0,5789
43	39,561	48,73	0,29	13,3	0,5755
44	40,712	48,62	— 0,09	16,6	0,5768
45	41,792	48,77	0,15	16,8	0,5796
46	42,658	48,77	0,00	17,2	0,5774
47	43,658	48,73	— 0,04	18,3	0,5790
48	44,481	48,66	— 0,08	21,3	0,5812
49	45,481	48,68	0,02	22,2	0,5757
50	45,898	48,63	— 0,12	26,1	0,5796
51	45,981	48,60	— 0,36	26,3	0,5796
52	46,481	48,67	0,14	17,4	0,5731
53	46,648	48,62	— 0,31	19,4	0,5777
54	47,596	48,73	— 0,01	17,4	0,5800
55	48,596	48,82	0,09	17,2	0,5781
56	49,596	48,73	— 0,09	16,8	0,5822
57	50,502	48,73	0,00	16,4	0,5825
58	50,734	51,31	11,12	19,3	0,5649
59	52,317	60,78	5,98	18,4	0,5332
60	53,442	65,20	3,93	19,0	0,5136
61	54,692	67,97	2,22	18,5	0,4973
62	55,400	68,82	1,20	18,5	0,4972
63	56,400	69,63	0,81	17,6	0,4935

In obigen Daten giebt V die verdichteten Kohlensäurevolume in ccm von 0^0 und 760 mm Druck, bis zu den unter T in Tagen und Bruchtheilen derselben angegebenen Zeiten; $(V_1 - V_0)/T_1 - T_0$ die Geschwindigkeit der Gasverdichtung, d. h. dasjenige Gasvolum, welches bei gleichbleibend gedachter Verdichtung zur Zeit T in einem Tage verschwinden würde; endlich t^0 und P

die Temperaturen und Drucke (letztere in m der Quecksilbersäule). Bei den Versuchen 1 bis 8 waren die Glasfäden (im Gewichte von 49,4527 g = einer Oberfläche von 4,6733 qm) völlig (bei 505°) ausgetrocknet; nach der achten Beobachtung jedoch wurde in die Barometerröhre (innerhalb welcher die Gasadsorption statthatte und in welche mit einem besonderen Meſsapparat ein ganz bestimmtes Volum Kohlensäure eingelassen werden konnte) mit Hülfe einer kleinen Kugel an einem Drahte 0,0226 g Wasser eingeführt, welches die Wände der Röhre zunächst mit Tröpfchen bedeckte, dann aber sehr bald, nach 24 Stunden, völlig sich an die Glasfäden lagerte. Innerhalb dieser Zeit, genauer in 22 Stunden (zwischen der achten und neunten Beobachtung) hatten sich schon 23,8 ccm Kohlensäure verdichtet, so daſs die mittlere Geschwindigkeit der Verdichtung 26,27 ccm betrug. Letztere nahm von da an ganz erheblich ab, so daſs sie nach Verlauf von weiteren 28 Tagen etwa, in der Nähe der neununddreiſsigsten Beobachtung, bis auf ein Minimum herabgesunken war. Nach vollendeter Adsorption bestand die Schicht, welche die Fäden bedeckte, aus 80,9 Proc. Kohlensäure und 19,1 Proc. Wasser; ein Verhältniſs, welches unter der Annahme, daſs die *Kohlensäure* unter hohem Capillardrucke eine Verbindung mit Wasser eingehen könne, die Existenz eines *Hydrats* $(CO_2)_2 . H_2O$ anzeigen würde (ber. 83,01 Proc. CO_2, 16,99 Proc. H_2O). — Erhitzte Er die Fäden, welche über 94 Tage nach Obigem der Kohlensäureadsorption ausgesetzt waren, durch Aufsetzen des Thermostaten auf den Kopf des Barometerrohrs (wo sich die Fäden befanden) bis auf nahezu 100°, lieſs dann erkalten und danach wieder die Kohlensäure adsorbiren, so zeigte sich Folgendes. Von den 83,72 ccm, die vor dem Erhitzen adsorbirt waren, fanden sich nach demselben nur noch 67,87 vor, aber nach Verlauf von fünf Stunden schon war die Adsorption von da auf 70,28 ccm gestiegen, was einer Condensationsgeschwindigkeit von 56,33, also, da die vorhergehende (vor der Erhitzung) 0,69 betrug, einer Steigerung derselben auf das 82fache gleichkommt. Die weitere Verdichtung erfolgte so rasch, daſs nach 16 Stunden schon der vor dem Erhitzen vor-

handene Stand der Barometerhöhe wieder erreicht war. Wurden endlich die Fäden allmählich mit Hülfe des Thermostaten einer Temperatur von 467° ausgesetzt, einer Temperatur also, bei welcher die Dicke der Wasserschicht gleich Null wird, so zeigte es sich, daſs die auf die Weise eintretenden bedeutenden plötzlichen Aenderungen des partialen und totalen Gasdrucks keinen bemerkbaren Einfluſs auf die in der capillaren Wasserschicht aus- und eintretenden Gase ausüben. Daſs dieſs wirklich der Fall sein kann, liegt lediglich daran, daſs, wenn auch der Druck, unter dem die feuchte Gasmasse steht, erheblich wächst, dennoch der Capillardruck P, welcher an der Oberfläche der Wasserschicht herrscht und welcher nach Obigem Hunderte von atm beträgt, jenen stets bei Weitem überragt; es kann also eine Verstärkung des Gesammtdruckes, dessen Gröſse innerhalb einer atm schwankt, so gut wie keinen Einfluſs auf das adsorbirte Gasvolum ausüben. — Für die Praxis ergiebt sich aus vorstehenden wie aus den früher (1) besprochenen Untersuchungen Bunsen's das bemerkenswerthe Resultat, daſs bei *Gasanalysen* eine wesentliche Fehlerquelle dadurch zu vermeiden ist, daſs die anzuwendenden Glasgefäſse von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit werden und zwar durch Anwendung einer viel höheren Temperatur, als sie bis dahin üblich war.

L. Pfaundler (2) theilte übrigens mit, in Rücksicht auf die oben besprochenen Untersuchungen Bunsen's, daſs das Verschwinden der *Kohlensäure* bei gasanalytischen Untersuchungen statt durch Adsorption von *Glas* durch chemische Einwirkung auf dasselbe zustande komme. Er beobachtete nämlich gelegentlich eines Experiments mit comprimirter, also unter einem hohem Druck stehender Kohlensäure, daſs diese durch den Einfluſs von Drumond'schem Licht das Glasrohr, worin sie sich befand, schwach ätzte. Er schloſs daraus, daſs auch gewöhnliches Tageslicht bei sehr langer Versuchsdauer die unter geringerem Drucke stehende Kohlensäure gleichfalls zu einer Einwirkung auf das

(1) JB. f. 1883, 76 f.; f. 1884, 94. — (2) Ann. Phys. [2] **24**, 493.

Glas treiben könne. — Eine Diffusion von Kohlensäure durch Glas (1) scheint ausgeschlossen.

E. Mulder (2) setzte Seine (3) Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit des *Ozons* mittelst des *Ozonometers* (ozonomètre à effluve) fort. Er stellte fest, dafs bei 5° (während 24 Stunden, unter sonst gleichen Bedingungen) etwa das $3^1/_2$ fache der molekularen Menge an Ozon zerstört wurde, wie bei 30°. Je mehr Ozon aber schon zersetzt war, je schneller zersetzte sich der Rest.

H. Schneebeli (4) stellte Versuche an, um den absoluten *Reibungscoëfficienten* μ der *Luft* (5) zu bestimmen. Zu dem Ende bediente Er sich eines unten zu einer Röhre (Capillare) verjüngten Cylinders A, der oben mit zwei Hähnen zum Einlafs von Luft sowie Wasser versehen war und welcher mit seiner unteren Röhre in einen offenen, unten durch einen Hahn verschlossenen Cylinder tauchte. Wasser- und Lufthahn des oberen Gefäfses sowie der Hahn des unteren wurden zugleich geöffnet derart, dafs das Niveau des Wassers in beiden Gefäfsen andauernd gleich blieb, also in dem Mafse Luft und Wasser einströmten, als Wasser allein abflofs. Der obere Cylinder war graduirt, der untere (wegen Einhaltung der Constanz des Niveaus) mit einer Marke versehen. Bezeichnet Δ die Dichte des Quecksilbers, g die Beschleunigung der Schwere, h_1 und h_2 die Drucke an den Enden der Capillare, R den Radius der letzteren, z die Zeit, innerhalb welcher ein Volum (V) Luft in den oberen Cylinder A strömt, l die Länge der Capillare, h'_2 den Druck h_2 minus der Tension des Wasserdampfs in A, sowie endlich T und T_1 die absoluten Temperaturen der Capillarröhre und des Reservoirs A — so findet man den Reibungscoëfficienten μ nach der Gleichung :

(1) Siehe die einschlägigen Versuche von Quincke : JB. f. 1877, 63 und Bartoli, diesen JB. S. 59 (Durchlässigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff). — (2) Rec. Trav. Pays-Bas **4**, 139. — (3) JB. f. 1884, 330 f. — (4) Arch. ph. nat. [3] **14**, 197; Ann. Phys. Beibl. **9**, 770. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 31 f.; f. 1884, 87 f.; vgl. namentlich v. Obermayer, JB. f. 1876, 31 ff.

$$\mu = \frac{\Delta g \pi (h_1^2 - h_2^2) R^4 z}{16\, l\, V h'_2} \cdot \frac{T}{T_1}.$$

Hiernach ergab sich, unter Anwendung der bekannten Gleichung $\mu_0 = \mu/(1 + 0{,}00366\ t)$ für μ_0 im Mittel aus 5 Versuchsreihen $\mu_0 = 0{,}0001707$ (1).

Nach G. Agamennone (2) ist das Gewicht eines Liters *Luft* gleich d = 1,29310 unter dem Drucke von 1 atm sowie d = 1,2954 unter 2 atm Druck.

S. v. Wroblewski (3) hat die Erscheinungen, welche bei der Comprimirung resp. Verflüssigung der *Luft* (4) entstehen, genauer beobachtet. Es lassen sich bei dieser Operation, resp. aus der flüssigen Luft zwei übereinander liegende, durch eine Meniscusfläche scharf getrennte, heterogene Flüssigkeiten erhalten, welche einzeln gesammelt und analysirt werden können; woraus also zu erkennen ist, daſs die Luft sich nicht in einer homogenen Weise verflüssigt. Des Einzelnen wurde dieſs mittelst der verschiedenen Curve der Spannkräfte erwiesen, die Er durch Verminderung des Druckes nach der Compression bei verschiedenen Versuchsreihen erhielt. Läſst man die Luft unter einer atm Druck sieden, so ändert sich die Siedetemperatur stetig und zwar in dem Sinne, daſs man erkennt: die Flüssigkeit wird mit jedem Augenblicke stickstoffärmer. Verdampft man die Luft im Vacuum, so wird die Erscheinung der Druckschwankungen sowie der Aenderung in der Siedetemperatur noch auffallender, welches folgende Tabelle zeigt, in welcher bedeuten: W' die Ablesungen am Galvanometer in cm, W den aus drei Ablesungen berechneten Ausschlag in cm, Θ die entsprechende Temperatur und d' die Spannkraft des Dampfes in cm Quecksilberdruck:

(1) JB. f. 1876, 31 ff. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 489. — (3) Ann. Phys. [2] **26**, 134. — (4) JB. f. 1884, 325.

I. Versuch.

W′	W	Θ	d′	W′	W	Θ	d′
12,18	—	—	—	12,48	28,285	— 196,55	7
68,90	28,17	— 195,33	—	69,08	28,325	196,95	6,4
12,32	28,335	197,1	—	12,38	28,385	197,6	5,4
69,08	28,39	197,68	—	69,22	28,453	198,3	5
12,28	28,405	197,8	—	12,25	28,493	198,75	—
69,12	28,423	198	—	69,25	28,513	198,9	4,6
12,25	28,45	**198,25**	—	12,20	28,538	199,15	4,2
69,18	28,448	198,2	16,4	69,30	28,545	199,25	4
12,32	28,423	198,0	16	12,22	28,535	199,15	—
69,15	28,408	197,8	14,8	69,28	28,535	199,15	—
12,35	28,388	197,6	14,4	12,20	28,55	199,3	3,6
69,10	28,368	197,41	14	69,32	28,585	199,65	3,4
12,38	28,36	197,32	—	12,10	28,625	200,1	3,2
69,10	28,33	197,0	—	69,38	28,64	200,25	3
12,50	28,275	196,45	12,5	12,10	28,655	200,4	2,8
69,00	28,245	**196,13**	10	69,44	28,685	200,7	2,6
12,52	28,245	**196,13**	8,4	12,08	28,705	200,95	2,4
69,02	28,26	196,3	—	69,50	—		

II. Versuch.

W′	W	Θ	d′	W′	W	Θ	d′
68,90	—	—	—	12,40	28,325	— 196,95	—
12,72	28,14	— 195,02	—	69,18	28,428	198	4,4
69,10	28,25	196,2	—	12,25	28,47	198,5	—
12,48	28,335	197,1	—	69,20	28,488	198,65	4,4
69,20	28,375	197,5	—	12,20	28,505	198,8	4
12,42	28,385	**197,6**	—	69,22	28,515	**198,95**	—
69,78	28,385	**197,6**	—	12,22	28,483	198,6	3,8
12,40	28,383	**197,6**	—	69,15	28,445	198,2	—
69,15	28,375	197,5	16,1	12,30	28,418	197,9	3,6
12,40	28,375	197,5	—	69,12	28,41	**197,85**	—
69,15	28,365	197,38	15,2	12,30	28,41	**197,85**	3,5
12,44	28,343	197,15	—	69,12	28,43	198,05	—
69,10	28,315	196,85	14,6	12,22	28,465	198,5	3,2
12,50	28,295	196,65	—	69,18	28,505	198,75	—
69,08	28,295	196,65	12,4	12,12	28,548	199,28	—
12,48	28,295	196,65	11	69,25	28,575	199,55	3
69,06	28,285	196,55	10	12,08	28,595	199,8	—
12,50	28,245	196,1	—	69,30	28,62	200	2,8
68,92	28,235	**196**	—	12,04	—	—	—

III. Versuch.

W′	W	θ	d′	W′	W	θ	d′
12,40	—	—	—	12,02	28,348	— 197,2	5
68,50	28,15	— 195,1	—	68,78	28,42	197,75	—
12,00	28,305	196,8	—	11,90	28,47	198,5	4
68,72	28,385	197,6	—	68,90	28,52	199	—
11,90	28,418	197,9	—	11,82	28,54	199,2	3,8
68,75	28,425	**198**	—	68,90	28,54	199,2	3,6
11,90	28,425	**198**	—	11,82	28,54	199,2	—
68,75	28,42	197,95	16,2	68,90	28,54	199,2	—
11,92	28,415	197,9	15	11,82	28,545	**199,25**	—
68,75	28,41	197,85	14	68,92	28,535	199,15	3,4
11,94	28,405	197,8	—	11,88	28,503	198,75	—
68,75	28,405	197,8	13	68,85	28,48	**198,6**	3,2
11,94	28,413	197,9	12	11,90	28,488	198,7	3
68,78	28,405	197,8	11	68,90	28,52	199	—
12,00	28,365	197,4	10	11,82	28,55	199,3	—
68,68	28,32	197,9	—	68,94	28,57	199,5	2,7
12,08	28,293	**196,6**	8	11,78	—	—	—
68,65	28,30	196,7	—				

IV. Versuch.

W′	W	θ	d′	W′	W	θ	d′
11,90	—	—	—	68,52	28,33	— 197	5
68,55	28,355	— 197,25	—	11,80	28,418	197,9	4
11,78	28,398	197,7	—	68,75	28,495	198,7	3,6
68,60	28,405	197,8	16	11,72	28,54	199,2	—
11,80	28,425	198	15	68,85	28,565	**199,45**	3,3
68,70	28,445	**198,2**	—	11,72	28,558	199,4	—
11,82	28,435	198,1	14	68,82	28,543	199,2	—
68,68	28,423	197,9	12,28	11,75	28,53	199,1	—
11,85	28,415	197,9	—	68,80	28,513	**198,95**	3
68,68	28,403	197,7	10,8	11,80	28,52	199	—
11,90	28,365	197,4	—	68,88	28,565	199,45	2,8
68,58	28,335	197,1	9	11,70			
11,92	28,315	**196,85**	—				

Nach Obigem verläuft also die Spannungscurve nicht, wie bei einem einfachen Gase. Die Temperatur sinkt zuerst gleichzeitig mit der Abnahme des Druckes, bis etwa zu 16 cm; sie erreicht dann das erste Minimum, welches im Mittel aus den 4 Versuchen etwa — 198° beträgt, steigt sodann bei weiterer Verdünnung, erreicht bei — 196,4° (im Mittel) unter einem Drucke von etwa 9 cm ein Maximum, sinkt sodann wieder (um später nochmals ein wenig zu steigen) und ist unter etwa 2,5 cm Druck nur um einen Bruchtheil eines Grades tiefer als diejenige Temperatur,

welche der reine Sauerstoff unter dem gleichen Drucke zeigt. — Um die oben erwähnten 2 Meniscusflächen zu sehen, hat man folgendermaſsen zu verfahren. Man verflüssigt die Luft bei — 142°, bringt sie durch Hinzulassen gasförmiger Luft aus dem Compressionsapparate unter den Druck von 40 atm, wodurch der Meniscus verschwindet, und sperrt das Verflüssigungsrohr (nicht vollständig) ab, wonach, auch zugleich in Folge Abkühlung der eingelassenen Luft, der Druck darin langsam zu sinken beginnt. Sobald derselbe nunmehr gleich 37,8 atm geworden, zeigt sich wieder ein Meniscus, aber an der höheren Stelle des Rohres; gleich nachher tritt aber auch der alte Meniscus hervor und es ist dann die ursprünglich verflüssigte Luft von der neu verflüssigten durch eine scharfe Meniscusfläche getrennt.

Aus einer Untersuchung von K. Seubert (1) über die Explosion halogenhaltiger *Kohlenwasserstoffe* resp. ihre Analyse ist Folgendes zu entnehmen. Bei der Verbrennung von Fluoriden *(Aethyl-, Propyl-* und *Butylfluorid)* von Chloriden *(Methyl-* und *Aethylchlorid)* sowie von *Methylbromid* stellte es sich heraus, daſs die genannten Fluoride und Chloride nach der allgemeinen Gleichung: $C_nH_{2n+1}R + 1{,}5\ nO_2 = nCO_2 + nH_2O + RH$ neben Kohlensäure und Wasser *Halogenwasserstoff* liefern, welcher letztere im Eudiometer absorbirt wird, also für die Messung verschwindet. Um denselben nachzuweisen, kann man einfach die Verbrennung über etwas Wasser vornehmen und für Chlorwasserstoff letzteres nachher mit Silbernitrat und Salpetersäure versetzen; für *Fluorwasserstoff* ist ein directer Nachweis bei den in Frage kommenden geringen Mengen nicht möglich, sondern nur derart als Säure, daſs man Wasser mit empfindlicher Lackmuslösung tränkt, welche nach der Operation sofort in (beim Kochen verbleibendes) Roth umschlägt. (Unterschied von Kohlensäure, welche bekanntlich beim Kochen entweicht und in Folge dessen das ursprüngliche Blau wieder herstellt.) Das Methylbromid verpufft unter Freiwerden von Halogen nach der

(1) Ber. 1885, 2644.

Gleichung: $C_nH_{2n+1}R + (n + \frac{n + 0,5}{2})O_2 = nCO_2 + (n + 0,5) H_2O + \frac{1}{2}R_2$; letzteres wird vom Quecksilber gebunden und entzieht sich derart der Messung, es ist jedoch während des Processes an der Farbe des Dampfes zu erkennen. — Bei der quantitativen Untersuchung zeigte sich sodann, daſs (bei geringem Ueberschuſs an Sauerstoff) die Umsetzungen nach obiger Gleichung für Fluorverbindungen genau, für Chlorverbindungen aber unter Auftreten von wenig freiem Chlor statthat. Die Gleichung für Methylbromid war ebenfalls nicht völlig genau, da unter den Verbrennungsproducten etwas Bromwasserstoff auftrat. Für den qualitativen Nachweis von *Brom* und *Chlor* sowie *Fluor* in Kohlenwasserstoffen sind aber die Umsetzungen resp. ist die Reaction völlig brauchbar.

W. Ramsay und Sydney-Young (1) beschrieben einen *Apparat* zur Bestimmung des *Dampfdrucks* flüssiger und auch fester Verbindungen. Er besteht wesentlich aus einem Reagensrohr, welches in einem umgebenden Gefäſse sich befindet, das für die Zuleitung der zur Erhitzung verwendeten Dämpfe dient. Dieses führt zu einem Condensator, der mit einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung steht, während in das Reagensrohr ein Thermometer (dessen Kugel mit Baumwolle, event. mit Asbest umwickelt wird) taucht sowie das Röhrenende eines Scheidetrichters, welches das Thermometer berührt. Zur Ausführung der Operation saugt man zunächst mittelst der Sprengel'schen Pumpe soviel als möglich aus, läſst dann aus dem Scheidetrichter etwas Flüssigkeit aufs Thermometer fallen, wodurch die Baumwolle befeuchtet wird, erhitzt und notirt nach eintretender Constanz von Temperatur und Druck die entsprechenden Daten. Man läſst sodann von Neuem Flüssigkeit auf das Thermometer tropfen und wiederholt die Operationen resp. Ablesungen, bis eine genügende Menge von Daten erhalten worden sind. — Um feste Substanzen für den Apparat brauchbar zu machen, läſst man den Scheidetrichter fort, indem man

(1) Chem. Soc. J. **47**, 42.

erstere direct ins Reagensrohr bringt. — Für *Essigsäure* wurden folgende Resultate erhalten, neben welchen die früher erhaltenen von Regnault (1), Landolt (2) und Wüllner (3) zusammengestellt sind :

	Ramsay und Young		Regnault	Landolt	Wüllner
Temp.	P (fest)	P (flüssig)	P	P	P
0°	2,02	3,50	3,23 bis 4,89	7,6	—
10	5,19	6,34	6,30 „ 8,20	12,1	—
20		11,80	11,58 „ 13,65	18,9	19,0
30		19,90	—	29,1	30,5
40		34,0	—	44,1	45,5
50		56,2	—	66,0	72,0
60		88,3	—	97,4	107,3
70		137,1	—	142,0	155,2
80		202,0	—	204,3	232,9
90		292,8	—	290,6	346,7
100		416,5	—	408,5	473,0
110		582,6	—	—	—

Aus einer Abhandlung von W. Müller-Erzbach (4) über die Bestimmung der relativen *Dampfspannung* (für *Wasser,* wässerigen *Lösungen* und *Oxydhydraten*) seien folgende Schlufsergebnisse hervorgehoben : 1) Durch den Gewichtsverlust (über Schwefelsäure) bei der Verdampfung können geringe Unterschiede in der Dampfspannung sowohl von unverbundenem als chemisch gebundenem Wasser sicherer und genauer erkannt werden als durch barometrische Messung; und zwar ist für die Bestimmung sehr geringer Dampfspannungen die Wägungsmethode *allein* brauchbar. 2) Einige Metalloxyde *(Kupferoxyd, Eisenoxyd)* absorbiren beträchtliche Mengen Wasserdampf derart, dafs dieses chemisch gebunden erscheint; von *Thonerde* namentlich werden 8 Proc. an absorbirtem Wasser fester gebunden als das Wasser in der 84-procentigen Schwefelsäure.

P. de Heen (5) fand in einer Arbeit über die *Tension gesättigter Dämpfe* im Allgemeinen bei einer Reihe organischer Körper die von Trouton (6) aufgestellte Gesetzmäfsigkeit bestätigt, wonach die sogenannte latente *Molekularwärme* =

(1) 1862 (in den JB. nicht übergegangen). — (2) JB. f. 1868, 32 ff. — (3) In der JB. f. 1858, 42 erwähnten Abhandlung. — (4) Ann. Phys. [2] **25**, 357. — (5) Belg. Acad. Bull. [3] **9**, 281. — (6) JB. f. 1884, 200.

ML der absoluten Siedetemperatur T proportional ist, d. h. also ML/T_0 = Const. Man kann also das Dalton'sche Gesetz der Dampfspannung, welches aussagt $(dp/dt)_0$ = Const. (wie auch sonst gezeigt *F.*) nicht aufrecht erhalten, sondern es wäre nach Trouton zu schreiben T $(dp/dt)_0$ = Const. Diefs würde bedeuten, dafs, ausgehend von dem Siedepunkt der entsprechenden Flüssigkeiten, die Veränderung der Dampfspannung, welche einer bestimmten Temperaturänderung entspricht, im umgekehrten Verhältnifs zur *absoluten Temperatur* stände. Diese Gesetzmäfsigkeit zeigte Er für folgende Körper, wovon allerdings *Alkohol* und *Wasser* eine ziemliche Ausnahme machen. Zum Vergleich stehen in der Tabelle die Werthe nach Dalton daneben :

Substanz	Werthe von $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$	Werthe von $\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$
Aether	8360	27
Alkohol	10640	30
Chloroform	8420	25,3
Aceton	8603	26,01
Kohlenstoffchlorid (CCl_4 ?)	8056	22,9
Schwefelkohlenstoff	7904	24,6
Quecksilber	8816	14,2
Wasser	10138	27,19

Er zeigte ferner, dafs das Product der sogenannten molekularen *Verdampfungswärme* (beim Siedepunkt genommen) mit dem *Ausdehnungscoëfficienten* constant sei, und zwar für folgende *Ester*, *Alkohole* und *Haloïdverbindungen* :

Substanz	Molekul. Verdampfungsw.	Ausdehnungscoëfficient	Product
Ameisensäure-Methyläther	7	0,001436	0,0100
Essigsäure-Methyläther	7,9	0,001341	0,0105
Buttersäure-Methyläther	8,9	0,001196	0,0106
Ameisensäure-Aethyläther	7,8	0,001324	0,0103
Essigsäure-Aethyläther	8,6	0,001287	0,0112
Methylalkohol	8,45	0,001149	0,0097
Aethylalkohol	9,80	0,00104	0,0102
Amylalkohol	10,70	0,000912	0,0097
Methyljodid	6,54	0,00126	0,0082
Aethyljodid	7,31	0,00114	0,0083

Da nun nach Ihm die „innere“ *Molekularwärme* (gegenüber der obigen latenten, die sich ausschliefslich auf die Ueberwindung des Aggregatzustandes u. s. w. beschränkt) $M\beta$, dividirt durch die absolute Temperatur, constant ist, d. h. $M\beta/T_0 = Const.$, so folgt daraus die Relation : α (Ausdehnungscoëfficient) $=$ $Const./T_0$ oder $\alpha T_0 = Const.$; in Worten also : für diejenigen Körper, welche einer *homologen Reihe* angehören, ist das Product des Ausdehnungscoëfficienten mit der absoluten *Siedetemperatur* constant.

Eine Abhandlung von E. Sarrau (1) über die Tension gesättigter *Dämpfe* ist wesentlich mathematischen resp. thermodynamischen Inhalts.

C. Vincent und J. Chappuis (2) haben Maximal*tensionen* und *kritische Punkte* einiger *Dämpfe* von Flüssigkeiten beobachtet. Bezüglich des *Chlorwasserstoffs* fanden Sie das Resultat von Ansdell (3) bestätigt, welcher den kritischen Punkt desselben zu 51,5⁰ feststellte. Für *Methylchlorid* konnten Sie nicht wie für Chlorwasserstoff in einem einfach verschlossenen Rohr arbeiten, da bei dem hermetischen Verschliefsen desselben vor der Lampe stets, selbst bei der äufsersten Vorsicht von der Substanz etwas zersetzt wurde; Sie mufsten vielmehr derart verfahren, dafs das (sorgfältig getrocknete) Rohr nur an einem Ende verschlossen, an dem anderen aber mit einem Dreiweghahn, der an einem Glasrohr safs, versehen wurde, derart, dafs, nachdem das Vacuum hergestellt, mittelst der Sprengel'schen Pumpe reines Methylchlorid unter Abkühlen zugelassen werden konnte. Das Rohr mit dem Dreiweghahn wurde sodann unter Quecksilber abgeschnitten, das Versuchsrohr in den Cailletet-schen Apparat (4) gebracht und dieser mit warmem Wasser umgeben, um die Tension allmählich bis 96⁰ steigen zu lassen, wonach das Wasser durch Glycerin, welches erhitzt wurde, zu

(1) Compt. rend. **101**, 994. — (2) Compt. rend. **100**, 1216; **101**, 427. — (3) In der JB. f. 1882, 110 besprochenen Abhandlung. — (4) JB. f. 1882, 56.

ersetzen war. Sie fanden auf die Weise folgende Tensionen bei folgenden Temperaturen :

Temp.	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Tens.	7,50	8,75	11.20	14,30	17,87	22,15	27,65 atm

Temp.	100°	110°	120°	130°	135°	140°	141°
Tens.	33,90	41,00	49,80	61,00	65,00	70,60	72,00 atm.

Bei der Temperatur von 142° liefs sich das Methylchlorid mit 150 atm comprimiren, ohne einen Meniscus zu zeigen, wonach seine kritische Temperatur in der Nähe von 141,5° sich befindet. Zwischen — 30 und + 35° zeigt das Chlorid eine Dampftension, welche nach Regnault der Formel genügt : $\log F = a + b\alpha t$. — In der Folge wurden auch die Dampftensionen und kritischen Temperaturen von *Aethylchlorid* und *Ammoniak*, sowie von *Mono-*, *Di-* und *Trimethylamin* bestimmt; letztere drei Körper behandelten Sie, wie oben für Methylchlorid angegeben und zwar unter Abkühlung mit Eis und Kochsalz. Folgende Tabelle enthält die Resultate, nebst denjenigen für *Chlorwasserstoff* und *Methylchlorid* :

Substanz	Formel	kritische Temp. = T°	Siedep. = t°	kritischer Druck = P	T-t	$\frac{273 + T}{P}$
Chlorwasserstoff	HCl	51,5	— 35	96 atm	86,5°	3,4
Methylchlorid	CH_3Cl	141,5	— 23,7	73	165,2	5,7
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	182,5	— 12,5	54	195,0	8,4
Ammoniak	NH_3	131	— 38,5	113	169,5	3,6
Methylamin	CH_3NH_2	155	— 2	72	157	5,9
Dimethylamin	$(CH_3)_2NH$	163	+ 8	56	155	7,9
Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	160,5	+ 9,3	41	151,2	10,5

Man ersieht aus obigen Zahlen, dafs in den beiden Serien (den Chloriden und Aminen) die *kritischen Temperaturen* (mit einer Ausnahme) allmählich steigen, doch derart, dafs nach Einführung von CH_2 die Steigerung vermindert wird. Die Differenzen T — t nehmen für die Chloride zu, für die Amine ab. Die kritischen Drucke fallen bei jeder Serie, während das Verhältnifs 273 + T/P steigt. — Das Anfangsglied besitzt für den letzteren Ausdruck den Mittelwerth 3,5 (1); auch unterscheiden sich die correspondirenden Zahlen voneinander nur um einen geringen Werth.

(1) Vgl. Dewar, JB. f. 1884, 324 f.

J. H. van't Hoff (1) stellte Versuche an zur Erforschung der Beziehung von *Verdampfung* und chemischer Zersetzung *(Dissociation)*, für welche Er die kritischen Zustände untersuchte, welche bei Dissociationsphänomenen eintreten können. Zu dem Ende erhitzte Er in zugeschmolzenen Glasröhren *carbamins. Ammonium*, *Ammoniumsulfhydrat*, *Bromphosphonium* und *Chlorphosphonium*, beobachtete aber nur für letztere Verbindung hierbei das Eintreten einer homogenen Flüssigkeit. Sämmtliche übrigen Verbindungen ließen eine solche Erscheinung nicht erkennen, obschon das Ammoniumcarbamat (welches bei ca. 140° schmilzt) bis 230° erhitzt wurde. Zur Untersuchung mit Chlorphosphonium [aus Phosphorwasserstoff und Salzsäure], verwendete Er den Apparat von Cailletet (2), in welchem ein Gemenge von gleichen Vol. der Ingredienzien comprimirt wurde. Die erhaltenen weißen Krystalle des Phosphoniumchlorids konnten sodann innerhalb des Apparats auf dem Wasserbade erwärmt werden, wobei gegen 25° Schmelzung eintrat und zwischen 50 und 51° unter einem Druck von 80 bis 90 atm die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf verschwand; wurde sodann abgekühlt, so trat die den kritischen Zustand kennzeichnende Nebelbildung ein.

Aus einem Bericht von A. Zimmermann (3) über die sogenannte Jamin'sche *Kette* (ein in einem *Capillarrohr* eingeschlossenes System von *Luft*blasen und *Wasser*tropfen) geht hervor, daß der Widerstand, den diese einer bewegenden Kraft entgegensetzt, minimal ist, wenn das System sich in Bewegung befindet und um so größer, je länger dasselbe zuvor in Ruhe war. Der größte Werth, den der Widerstand erst nach einigen Stunden erreicht, beträgt für Glasröhren von 0,2 bis 0,02 mm inneren Durchmesser $^1/_4$ bis $^1/_6$ der Capillarkraft. *Schwefelsäure*, *Weinsäure*, *Ammoniak* und andere nicht näher bezeichnete Flüssigkeiten verhalten sich dem Wasser analog, andere Sub-

(1) Ber. 1885, 2088; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 305 (Ausz.). — (2) JB. f. 1882, 56. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 377.

stanzen jedoch : *Alkohol, Terpentinöl* und Milchsäure setzen der bewegenden Kraft in der Jamin'schen Kette keinen Widerstand entgegen.

Ueber die Ableitung einiger von Schiff (1) gegebenen Formeln zur Berechnung der *Capillaritätsconstanten* von *Flüssigkeiten* hat P. Volkmann (2) einige hier nicht näher zu erörternde Bemerkungen gemacht, worauf R. Schiff (3) Gegenbemerkungen folgen liefs.

A. Bartoli (4) fand für eine Reihe von *Flüssigkeiten* (*Kohlenwasserstoffen* der Formel C_nH_{2n+2}) die Gesetzmäfsigkeit, wonach die *Capillaritätsconstante* a^2 [= Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Radius dividirt durch c . d (c = der *spec. Wärme*, d = dem *spec. Gewicht*)] eine Constante darstellt; also $a^2/c.d$ = Const. Die Werthe dieses Ausdrucks für die Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} bis $C_{16}H_{34}$ (welche aus pennsylvanischem Petroleum abgeschieden wurden) schwankten zwischen 17,160 und 18,900. Für eine wässrige Lösung von *Glycerin* fand Er folgende Werthe :

Dichte bei 0°	Dichte bei der Temperatur	a^2	c	$\frac{a^2}{c.d}$
1,24045	1,22679 bei 20,4°	11,168 bei 20°	0,637	14,28
1,18139	1,17169 „ 20,7°	12,4145 „ 20,7°	0,735	14,41
1,14875	1,13840 „ 22,2°	13,025 „ 22,3°	0,782	14,63
1,12517	1,11681 „ 20,4°	13,570 „ 20,4°	0,821	14,79
1,09148	1,08459 „ 20,5°	14,0372 „ 19,8°	0,874	14,80
1,02892	1,02536 „ 20,4°	15,2362 „ 19,3°	0,964	15,41

Derselbe glaubt ferner für *Metalle* eine Beziehung zwischen *Dichte*, *Atomgewicht* und *Ausdehnungs*coëfficient aufgefunden zu haben.

J. Traube (5) hat Seine (6) Untersuchungen über die *Capillaritätsconstanten* von Flüssigkeiten resp. *Lösungen* weiter ausgedehnt. Er machte zunächst darauf aufmerksam, dafs Irr-

(1) In den JB. f. 1882, 66 f. und JB. f. 1884, 101 ff. besprochenen Abhandlungen. — (2) Ann. Chem. **228**, 96. — (3) Daselbst **229**, 199. — (4) Gazz. chim. ital. **14**, 553. — (5) J. pr. Chem. [2] **31**, 177 bis 218. — (6) JB. f. 1884, 55 f.

thümer im Arbeiten weniger durch directes Ablesen der Werthe an Capillarröhren (d. h. *ohne* Anwendung des Kathetometers) als vielmehr durch die Temperaturschwankungen entstehen, welche eintreten können, wenn man Sich der Ablesung mittelst des (mehr Zeit erfordernden) Kathetometers bedient. Ferner fand Er, daſs die relative Stellung der Radicale am „Benzolkern" bei *Isomeren* der *aromatischen Reihe* auf die Capillaritätsconstanten einen groſsen Einfluſs ausübt; dieſs konnte an 4 procentigen wässerigen Lösungen von *Hydrochinon* und *Resorcin* erwiesen werden. Die *specifische Cohäsion* (1) $= r\ (h + \frac{r}{3})$ [r = Röhrenradius; h = Steighöhe] $= a^2$ = Const. für die Lösung von Hydrochinon wurde nämlich = 14,120 gefunden, während diejenige der Resorcinlösung = 13,510 war. Die „physikalisch" isomeren Körper : *Rechtsweinsäure* und *Traubensäure* zeigten dagegen in Lösungen gleicher Concentration völlig gleiche Capillaritätsconstanten. Untersucht wurden ferner von Ihm : *Halogenverbindungen* der *Fettreihe*, sowie verschiedene Körper der aromatischen Reihe, für welche eine Lösung in Wasser nicht möglich war und die daher in Lösung von verschiedenen Alkoholen untersucht wurden. Hierbei ergab sich als Hauptresultat, daſs die specifische Cohäsion einer *Mischung* von Flüssigkeiten nicht allgemein Mittelwerthe zeigt, die zwischen den Constanten eines jeden der Bestandtheile liegen, sondern die Werthe liegen auch manchmal unterhalb jener. — Aus Untersuchungen über die Steighöhen anorganischer Salze und zwar wesentlich : Haloïdverbindungen der *Alkalien*, der *Sulfate* des *Magnesiums*, sowie schwerer *Metalle* und endlich der *Alaune* zog Er im Vergleich zu einer Reihe von *Formiaten* und *Acetaten*, der *Oxalsäure*, *Citronensäure*, *Rechts-Weinsäure*, *Traubensäure*, des *Glycerins*, *Mannits*, *Milchzuckers*, *Rohrzuckers*, der *Dextrose* und des *Harnstoffs* — als wesentlichstes Ergebniſs den Schluſs, daſs zwischen Lösungen *anorganischer Salze* und *organischen*

(1) Siehe Quincke, in der JB. f. 1877, 85 besprochenen Abhandlung und Schiff, JB. f. 1884, 101 (Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Radius).

Verbindungen in Bezug auf die Capillarität resp. die specifische Cohäsion ein Unterschied nicht besteht. Es war nämlich a^2 allgemein in wässerigen Lösungen von 5 bis 20 g Substanz in 100 ccm gleich einer Zahl, die um 13 bis 14 herum lag. Hiernach scheint es, als ob für Lösungen der heterogensten Körper die gleichen Capillaritätsgesetze (1) herrschen. Für Lösungen der *Weinsäure* speciell galt annähernd der Satz, dafs die Steighöhe umgekehrt proportional dem *spec. Gewichte* war. Ferner machte es keinen Unterschied, ob Er die krystallisirten oder die entsprechenden wasserfreien Salze verwendete, so dafs in Uebereinstimmung mit Nicol (2) hieraus zu folgern wäre, dafs nicht das wasserhaltige, sondern das wasserfreie Molekül in Lösung ginge. — Für Lösungen anorganischer *Salze* in Alkohol zog Er nachstehende Schlufsfolgerungen : 1) Es giebt für Salze (auch für andere Stoffe) eine Concentration in wässerigem *Alkohol*, in welcher die Cohäsion der Salzlösung stets constant und gleich derjenigen des letzteren ist, oder in welcher die Steighöhe der Lösung stets umgekehrt proportional dem *specifischen Gewichte* derselben ist. 2) Für Salze einer Gruppe ist diese Concentration gleich oder nahezu gleich.

Derselbe (3) hat in einer Arbeit, betitelt : Einflufs der *Temperatur* auf den *capillaren Randwinkel*, in welcher Er die Versuche von Schiff (4) gegen die Angriffe von Volkmann (5) in Schutz nimmt, die *Meniscus*höhen f (Durchschnittswerthe aus drei bis vier Versuchen) (6) bei *Kupfer-*, *Messing-* und *Glas*platten für *Wasser*, *Aethylalkohol*, *Aethyläther* und *Benzol*, ausgedrückt in mm, bei einer Temperatur von 12° bestimmt.

r = 1,588 mm

Wasser :

Kupferplatten	f = 1,40
Messingplatten	„ = 1,22
Glasplatten	„ = 1,33.

(1) JB. f. 1884, 55 f. — (2) Dieser JB. S. 91. — (3) J. pr. Chem. [2] 31, 514. — (4) JB. f. 1882, 66 f.; f. 1884, 101 ff. — (5) Dieser JB. S. 79. — (6) Im Original sind die einzelnen Versuchswerthe mit f, die Mittelwerthe mit f_1 bezeichnet.

r = 1,588 mm

Aethylalkohol :

Kupferplatten	f = 1,16
Messingplatten	„ = 1,17
Glasplatten	„ = 1,14.

Aethyläther :

Kupferplatten	f = 1,12
Messingplatten	„ = 1,10
Glasplatten	„ = 1,01.

Benzol :

Kupferplatten	f = 1,10
Messingplatten	„ = 1,10
Glasplatten	„ = 1,04.

Obschon die obigen Versuche zeigen, dafs zwischen Platten aus verschiedenem Material der Randwinkel der gleichen Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur nahezu gleich ist, so läfst sich doch daraus nicht allgemein auf die Unabhängigkeit der *Capillaritätsconstanten* von der *Adhäsion* schliefsen, weil die Temperatur sowohl als auch die verschiedenartigen Flüssigkeiten diese erheblich beeinflussen. Er fand nämlich die Steighöhen h zwar für das verschiedene Material bei gleichen Flüssigkeiten annähernd gleich, bei verschiedenen Flüssigkeiten aber erheblich differirend. Es giebt ferner, wie Er darthat, nur eine einzige, von der Natur der Flüssigkeit und der Wand abhängende *Temperatur*, bei welcher der Meniscus eine Halbkugel ist, oberhalb welcher aber der Randwinkel endlich ist und stetig wächst.

In Fortsetzung Seiner (1) Untersuchungen über die *Cohäsion* von *Flüssigkeiten* hat C. Schall (2) insbesondere die Anwendung Seiner Formel über die Abnahmen der *Steighöhen* in *Capillaren* beim Erwärmen (wonach diese abnimmt im Verhältnifs der $^{8}/_{3}$ Potenz der spec. Gewichte bis zum Kochpunkt) auf die Bestimmung resp. Correction der Capillaritätsconstanten von Schiff (3) ausgedehnt; wobei Er fand, dafs Seine Berechnung im Allgemeinen recht gut mit dem von Diesem, resp. (für einige) den von Volkmann (4) corrigirten Werthen übereinstimmte,

(1) JB. f. 1884, 105 ff. — (2) Ber. 1885, 2032 bis 2041. — (3) JB. f. 1882, 66 f.; f. 1884, 101 ff. — (4) Dieser JB. S. 79.

und zwar, wenn die Substanzen beim Siedepunkte verglichen wurden. — Ferner berechnete Er, dafs die *Capillarconstante* γ (= $a^2 . s/2$), nach der obigen Angabe für die Steighöhe (a^2) bestimmt, um die $^{11}/_3$ Potenz bei Zunahme der Temperatur abnimmt. — Im Anschlufs hieran theilte Er noch einige Versuche mit zur Ermittelung der Thatsache, ob die für *Wasser* (1) gefundenen abweichenden Resultate darauf beruhen, dafs die Kraft, welche die Cohäsion der mit Wasser zusammengebrachten Flüssigkeiten ermittelte (durch Abreifsen von Platten bewirkt), dadurch nicht völlig zur Geltung komme, dafs nicht auf einmal, sondern successive die Trennung eintrete. Diese Versuche zeigten, dafs letzteres wirklich der Fall war oder unter Umständen wenigstens der Fall sein konnte.

Derselbe (2) berechnete auch die nach Schiff (3) so bezeichnete *Capillarconstante* $N = \frac{a^2}{2v} . 1000$ für die von Letzterem (3) beobachteten Werthe. Das Verhältnifs N_1/N_2 ist dann gleich $\frac{a_1^2 v_2}{a_2^2 v_1}$. Wird nun nach Obigem $a_1^2/a_2^2 = (s_1/s_2)^{6/5}$ gesetzt für das Verhältnifs zweier verschiedener Substanzen beim Kochpunkt, so ergiebt sich $N_1/N_2 = (s_1/s_2)^{6/5} . v_2/v_1$. Vermittelst dieser Formel läfst sich, wenn das N des ersten Gliedes der *Alkohol-* oder *Benzolreihe* bekannt, die Berechnung der übrigen Gröfsen N ausführen. Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen waren für die diesen Reihen angehörigen Körper ziemlich gut; im Uebrigen machte *Wasser* wieder eine Ausnahme und bei den *Säuren der Fettreihe* zeigte es sich, dafs nur, wenn von dem N der Propionsäure ausgegangen wurde, die Uebereinstimmung (für die höheren Glieder) gut war; ausgehend indefs von dem N der Essigsäure und namentlich dem N der Ameisensäure die berechneten Werthe kleiner als die gefundenen ausfielen. Für die *homologen Ester* der *Fettreihe* zeigte sich diefs gleichfalls, da erst in den höheren Gliedern Uebereìn-

(1) JB. f. 1884, 107. — (2) Ber. 1885, 2042 bis 2052. — (3) JB. f. 1884, 101.

stimmung zwischen Versuch und Theorie eintrat und dasselbe beobachtete Er für die *Halogenverbindungen* der *Fettreihe* (Bromide und Jodide). Die angedeuteten Abweichungen von Seiner Regel (bei den niederen Gliedern der Fettsäuren u. s. w.) glaubt Er durch Condensation der *Moleküle* erklären zu können (Bildung von sogenannten Gruppenmolekeln).

W. F. Maggie (1) hat aus den Krümmungsradien der Oberfläche von *Flüssigkeiten* nach einer Ihm von v. Helmholtz angegebenen Methode (die hier nicht näher erörtert werden kann) die *Steighöhen* a^2 (2) in einem Rohr von 1 mm Radius sowie die *Oberflächenspannungen* H/2 bestimmt und jene mit den früher von Quincke (3) gefundenen Werthen zusammengestellt. Letztere stehen in der letzten Columne der folgenden Tabelle :

	Sp. G.	a^2	H/2	Sp. G.	a^2
Alkohol	0,791	5,599	2,214	0,7906	5,659
Wasser	1,000	14,453	7,226	1,000	14,47
Chloroform	1,405	3,755	2,638	—	—
"	1,485	3,668	2,724	1,4878	3,673
Petroleum	0,773	6,316	2,441	0,7977	6,434
Olivenöl	0,910	7,110	2,235	0,9136	7,159
Schwefelkohlenstoff	1,278	5,071	3,240	1,2687	5,273
Terpentinöl	0,894	6,100	2,726	—	—
"	0,933	5,826	2,718	—	—
"	0,868	6,180	2,682	0,8867	6,234

Aus der obigen Uebereinstimmung Seiner Werthe mit denen von Quincke zieht Er den Schlufs, dafs der Contactwinkel in den Quincke'schen Capillarröhren, in Gegensatz zu der Meinung des Letzteren (4) dennoch = 0 sei. Diesen scheinbaren Widerspruch erklärt Er unter Anderem aus der nicht genügenden Gröfse der Tropfen, welche von Quincke beobachtet wurden.

(1) Ann. Phys. [2] **25**, 421 bis 437. — (2) Siehe Quincke, in der JB. f. 1877, 85 besprochenen Abhandlung und Schiff, JB. f. 1884, 101. — (3) In der JB. 1870, 34 ff. besprochenen Abhandlung. — (4) Daselbst S. 36.

Goldstein und Damsky (1) haben die Steighöhen einiger Salzlösungen in Capillarröhren beobachtet; für *Chlorkalium, Bromkalium* und *Jodkalium* ergab sich :

Concentration der Lösungen	KCl a	KJ b	KBr c	Mittel der Höhen a und b : $\frac{a+b}{2} = c$
1/4 Mol. in 1 Liter	117,4	—	115,9	—
1/2 „ „ „ „	117,3	114,5	115,2	115,5
1/1 „ „ „ „	116,4	113,0	114,6	114,7
1 „ „ „ „	115,3	108,5	111,3	111,9
2 „ „ „ „	114,1	100,2	107,1	107,1
3 „ „ „ „	112,4	93,5	102,8	102,9

Hiernach sind die Steighöhen der Lösungen verschiedener Concentration von Bromkalium gleich dem arithmetischen Mittel von denjenigen der correspondirenden Lösungen von Chlorkalium und Jodkalium. — Hierzu machte D. Mendelejeff (2) eine Bemerkung.

A. Chervet (3) schrieb eine theoretische Abhandlung über *Capillarconstanten*, woraus Folgendes über die *Auflösung* eines *Salzes* in Wasser zu entnehmen ist. Enthalte eine Salzlösung ein Gewicht = p des wasserfreien Salzes, daher (1—p) Wasser, sei ferner d die Dichte der Lösung und D die des Salzes, so ist pd/D gleich dem Volum des Salzes in der Einheit des Volums der Lösung. Nimmt man sodann Wasser als Einheit für die Capillarconstanten, ist demzufolge die Kraft der Adhäsion für Wasser = k, so hat man (wenn H die Adhäsionskraft des Wassers für das Salz bezeichnet) F (Adhäsion) = $d^2 . (1-\alpha p + \beta p^2)$. Wird nunmehr $[\alpha = 2(1-H/D)$ und $\beta = k/D^2 - 2H/D]$ die Capillarconstanste a gesucht, so ist dieselbe : $a = d(1-\alpha p + \beta p^2)$. — Auch über die Grenze der *Löslichkeit* bei gegebener Temperatur verbreitete Er sich.

In einer Abhandlung über „Gesetze der *Lösung*" zeigte H. le Chatellier (4), dafs wenn x = dem Coëfficienten der

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 251 (Corresp.). — (2) Daselbst 252 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **101**, 235. — (4) Compt. rend. **100**, 50, 441.

Löslichkeit ist (welcher die Anzahl der Aequivalente des wasserfreien Salzes, gelöst in 1 Aeq. Wasser angiebt), m die Anzahl der Aequivalente Wasser angiebt, welche 1 Aeq. des krystallisirten Salzes beim Auflösen verliert, Θ die bei der Auflösung entwickelte (positive oder negative) Wärme bedeutet und die übrigen Gröfsen die gewöhnliche Bedeutung haben, man die Löslichkeitscurven durch folgende partielle Differenzialgleichung ausdrücken kann : $\frac{\partial(1-mx)}{1-\partial x}\frac{dx}{x} = k\,\Theta\frac{dt}{T^2}$. Dieselbe kann aber, da $(1-mx)$ und $(1-\partial x)$ gewöhnlich wenig von der Einheit differiren, vereinfacht werden zu dem Ausdruck : $\frac{dx}{x} = \frac{k}{\partial}\,\Theta\,\frac{dt}{T^2}$. Hiernach mufs $\frac{dx}{dt}$, d. h. die Veränderung des Coëfficienten der Löslichkeit das gleiche Vorzeichen wie Θ, d. h. die Auflösungswärme besitzen; es wächst demzufolge die *Löslichkeit* mit der *Temperatur* bei denjenigen Körpern, deren Lösung Wärme absorbirt, und sie fällt in gleicher Art bei denjenigen, deren Lösung Wärme entbindet. Der erstere Fall ist allgemein; der letztere trifft hauptsächlich bei den Körpern : *Calciumhydrat*, *Ceriumsulfat* und wasserfreies *Natriumsulfat* zu; Körper, welche in der That bei ihrer Auflösung Wärme entbinden. Die (gegenüber der gewöhnlichen resp. niederen Temperatur) geringere Löslichkeit in der Wärme für *Brom, Aethyläther* und *Schwefelkohlenstoff* reiht sich ebenfalls in die obige Gesetzmäfsigkeit ein, da Er zeigte, dafs auch diese *Flüssigkeiten* wie die erwähnten Salze bei ihrer Lösung in Wasser Wärme entbinden [$Br = 0{,}5$ cal; $(C_2H_5)_2O = 5{,}94$ cal; für CS_2 wurde allerdings keine Messung gemacht]. Auch für *Gase*, deren Lösungen im Allgemeinen unter Wärmeentbindung vor sich gehen (1), ist bekannt, dafs sie reichlicher von kaltem als warmem Wasser absorbirt werden. Flüssigkeiten endlich, deren Lösungen in Wasser bei höherer Temperatur sich entmischen, geben bei ihrer Auflösung nicht

(1) Vgl. auch Pictet, diesen JB : Thermochemie (Mischung von Schwefligsäure mit Kohlenoxyd).

minder eine Entbindung von Wärme. Diefs constatirte Er für *Nicotin*, welches beim Mischen mit Wasser zu gleichen Vol. eine Erhöhung der Temperatur um 10° erzeugt.

Aus Versuchen von Th. Thomsen (1) über die Gleichgewichtsverhältnisse in wässerigen *Lösungen* von *Weinsäure*, welche mittelst ihres spec. *Drehungsvermögens* auf ihre Concentration untersucht und die mit wechselnden Mengen *Citronensäure*, *Essigsäure* und *Schwefelsäure* versetzt wurde, geht hervor: 1) dafs die gelösten Substanzen das Wasser unter sich im Verhältnifs ihrer Mengen theilen und dadurch gleich starke Lösungen bilden; sowie 2) dafs die Gegenwart gewisser *Hydrate* in wässerigen Lösungen (der Schwefelsäure, Citronensäure) sich constatiren und die chemisch gebundene Wassermasse sich berechnen läfst dadurch, dafs man den Einflufs der betreffenden Substanz auf das spec. Drehungsvermögen der Weinsäure in wässeriger Lösung ermittelt. Bringt man nämlich das Krystallisationswasser (Citronensäure) oder das Hydratwasser (Schwefelsäure) als Lösungswasser (q_0) in Rechnung, so erhält man hierfür erheblich höhere, von dem Versuch abweichende Werthe. Die Berechnung geschah nach der bekannten Formel $(\alpha)_D = \frac{\alpha_D . 100}{l. p. d}$, in welcher α_D den Drehungswinkel (für Natriumlicht), l die Röhrenlänge, p den Procentgehalt der Lösung und d das spec. Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°) bedeutet. Wird $p = p + p'$ (für gemischte Lösungen), so läfst sich das Lösungswasser q berechnen nach $q = 100 - (p + p')$.

W. Alexejew (2) verbreitete Sich über sogenannte *isomere Lösungen*, die Er dahin bezeichnete, dafs sie sich nicht nur durch ihre verschiedene Zersetzbarkeit, sondern auch durch ihre Bildungsweise unterscheiden. Eine 5,9 procentige Lösung von *Salicylsäure* kann nach Ihm sowohl normal als übersättigt (?) sein. Normale Lösungen entstehen aus festen Körpern bei ihrer Sättigungstemperatur, übersättigte indefs bei einer beträchtlich (manchmal um 30°) höheren Temperatur. Diese erklärt Er als

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 211. — (2) Ber. (Ausz.) 1885, 599.

Lösungen von *Flüssigkeiten* (1). Umwandlungen gesättigter in übersättigte Lösungen erhält man durch Temperaturerhöhung; für die obige, 5,9 procentige der Salicylsäure beträgt die Umwandlungstemperatur $98^{1}/_{4}^{0}$. [Das Referat ist sehr unverständlich abgefaſst *(F.)*]. — Derselbe (2) hat sich auch über die gegenseitige Löslichkeit des ***secundären Butylalkohols*** in Wasser, sowie über diejenige der ***Metalle*** in Metallen ausgesprochen.

In einer Abhandlung von J. D. van der Waals (3) über den Einfluſs der *Temperatur* auf den Gasgehalt einer *Lösung* und über das Gleichgewicht zwischen den Lösungen von *Gasen* und denjenigen fester Körper brachte Dieser die Beziehung zwischen der Temperatur, der Menge des aufgelösten Gases und dem Druck in folgende Gleichung : Log. Nap. $\frac{p}{p_{0x}} = \frac{\mu t}{1 + \alpha t}$. In letzterer bedeutet p_{0x} denjenigen Druck, der nöthig ist bei 0^{0}, damit die Lösung die gleiche Stärke besitze wie bei t^{0} unter dem Druck p. Für Gase, deren in Auflösung befindliche Menge dem Drucke direct proportional ist, läſst sich im Allgemeinen setzen : $p = a.x.e \frac{\mu t}{1 + \alpha t}$. Für Lösungen der *Schwefligsäure* läſst sich beispielsweise genau schreiben : $\log_{10} \frac{p}{-1^{1}/_{2} + 335x} = 0{,}0185 \frac{t}{1 + \alpha t}$. Handelt es sich darum, den Uebergang von dem festen zum flüssigen resp. gasförmigen Zustand (für Hydrate) zu formuliren, so läſst sich, da die Aenderungen mit steigender Temperatur stetig vor sich gehen, annäherungsweise folgendes Differenzial schreiben : $T \frac{dp}{dT} - p = \frac{\lambda(1 + c) + (c - x)\, o}{V(c - x)}$ oder $\frac{dNl\frac{p}{T}}{dT} = \frac{\lambda(1 + c) + (c - x)}{(c - x)R} \frac{1}{T^{2}}$. In diesen Gleichungen stellt λ die innere Schmelzwärme, o die Auflösungswärme, c die Zusammensetzung des Hydrats, x die Stärke der Lösung desselben

(1) Vgl. JB. f. 1884, 110. — (2) Ber. (Ausz.) 1885, 599 f., 600. — (3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 135 (Ausz.).

und R die Constante für das Gas in der Formel pv = RT vor. Ist c > x, so vergröfsert sich l. p/T mit der Temperatur; ist c = x, so wächst dp/dT ins Unendliche; ist endlich c < x, so wird der Werth dp/dT wenigstens zu Anfang negativ.

H. W. Bakhuis Roozeboom (1) bestimmte die Löslichkeit der *Bromwasserstoffsäure,* wobei Er zunächst (aus den Löslichkeitsdaten für — 5° resp. 0° unter einem Druck einer atm) feststellte, dafs eine bei — 3° gesättigte Lösung genau die Zusammensetzung des *Hydrats* $HBr . 2 H_2O$ besitzt. Dieses enthält auf 1 Thl. Wasser 2,244 Thl. HBr. Ferner fand Er, dafs folgende drei Lösungen, von welchen I bei + 13°, II bei + 8° und III bei — 5° gesättigt waren, bei folgenden Temperaturen folgende *Dampfspannungen* zeigten :

	I		II		III	
Temp.	Tension	HBr gelöst in 1 Thl. Wasser	Tension	HBr gelöst in 1 Thl. Wasser	Tension	HBr gelöst in 1 Thl. Wasser
—25°	10 cm	2,056	14 cm	2,120	30 cm	2,268
—20	13 „	„	18 „	„	37,5 „	2,267
—15	17,5 „	„	25 „	2,119	47 „	2,266
—11,3	21,6 „	2,055	31 „	2,118	57 „	2,265
— 5	29,8 „	„	43 „	2,117	73 „	2,264
0	38 „	2,054	54 „	2,116	—	—

Aus obigen Daten leitete Er eine gröfsere Anzahl Werthe für Tension und Löslichkeit der Bromwasserstoffsäure bei den angegebenen Temperaturen ab. Wir entnehmen daraus, dafs die Tension folgender Lösungen bei folgenden Temperaturen dem Druck einer atm gleichkommt : Lösung von 2,550 HBr in 1 Thl. H_2O bei — 25°; von 2,473 HBr in 1 Thl. H_2O bei — 20°; von 2,390 HBr in 1 Thl. H_2O bei — 15°; von 2,350 HBr in 1 Thl. H_2O bei 11,3°; von 2,280 HBr in 1 Thl. H_2O bei — 5° und endlich von 2,210 HBr in 1 Thl. H_2O bei 0°.

Die Abhandlung von W. Alexejew (2) über die gegen-

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 102. — (2) JB. f. 1884, 111.

seitige Löslichkeit von *Flüssigkeiten* ist auch in ein anderes Journal (1) übergegangen.

G. Chancel und F. Parmentier (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Löslichkeit von *Schwefelkohlenstoff* in Wasser vervollständigt. Sie fanden :

T°	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	49
g CS_2 per Liter der Lösung	2,04	1,99	1,94	1,87	1,79	1,69	1,55	1,37	1,11	0,70	0,14.

Hiernach nimmt also die Löslichkeit des Körpers in Wasser mit der Temperatur ab. — Im Anschluſs hieran prüften Sie ferner die Löslichkeit von *Chloroform* in Wasser, wobei Sie bemerkenswerther Weise fanden, daſs dasselbe sich nicht analog dem Schwefelkohlenstoff verhält, sondern insofern davon verschieden verhält, als es ein Löslichkeitsminimum gegen 30° zeigt, daſs von da aber bis zum Siedepunkt die Löslichkeit wieder zunimmt :

T°	0	3,2	17,4	29,4	41,6	54,9
g $CHCl_3$ per Liter der Lösung . .	9,87	8,90	7,12	7,05	7,12	7,75.

Ein solches Minimum fand sich auch für die *Dichte* des Chloroforms und zwar ebenfalls um 30°. Es war nämlich : D bei 0° = 1,00398; bei 17,4° = 1,00284; bei 29,4° = 1,00280; bei 41,6° = 1,00284; bei 54,9° = 1,00309 (NB aus der Ausdehnung berechnet). Endlich bestimmten Sie auch die Dichten des Chloroforms direct (bei anderen Temperaturen) und leiteten davon folgende *Volumina* V ab :

T°	D	V
0	1,5261	1,00000
5	1,5168	1,00613
10	1,5075	1,01234
15	1,4981	1,01869
20	1,4888	1,02506
25	1,4793	1,03171
30	1,4698	1,03830
35	1,4603	1,04506.

Die Dichten sind bezogen auf Wasser von 4°.

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 398. — (2) Compt. rend. **100**, 773. — (3) JB. f. 1884, 371 f.

Die Arbeiten von W. W. J. Nicol (1) über die Theorie der *Salzlösungen* sind kurz zusammengefaſst auch an einem anderen Orte (2) erschienen.

Derselbe (3) hat sich nunmehr auch mit den *übersättigten Salzlösungen* (4) befaſst. Nach Seiner Ansicht ist eine Lösung nicht übersättigt, wenn sie weder durch Schütteln noch durch Electricität, wohl aber durch Einwerfen eines Krystalls krystallisirt, sondern Er definirte eine übersättigte Lösung als eine solche, welche entweder noch nicht oder genau mit dem *wasserfreien* Salze gesättigt ist. Seine Untersuchungsmethode bestand darin, daſs Er eine gewogene Menge Salz in ein Gefäſs gab, ein bestimmtes Quantum Wasser hinzufügte, auf das Ganze etwas Paraffinöl von bekannter Dichte gab und das Gefäſs in heiſses Wasser bis zur erfolgten Lösung stellte. Nachher wurde mit dem Oel aufgefüllt, der Stopfen aufgesetzt, in ein Bad von constanter Temperatur gestellt, getrocknet und wieder gewogen. Nun wurde ein Kryställchen des entsprechenden Salzes durch das Paraffin in die Salzlösung geworfen (wodurch sogleich Krystallisation eintrat) nach drei Stunden, während welcher Zeit das Gefäſs wieder in einem Bad von constanter Temperatur gestanden hatte, von Neuem mit Paraffin aufgefüllt und gewogen. Durch diese Operationen konnte sowohl die Dichte der Lösungen als auch die des Gemisches von Salz und Lösung nach der Krystallisation bestimmt werden. Von den in der Art zur Untersuchung kommenden Salzen : *Natriumsulfat* (+ $10 H_2O$) und *unterschwefligs. Natrium* (+ $5 H_2O$) zeigte sich bei ersterem eine Ausdehnung, bei letzterem eine Contraction während der Krystallisation. Aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Resultaten ist zu ersehen, daſs um den gewöhnlichen Sättigungspunkt der Lösung (bei 20°) herum, der mit einem Sternchen bezeichnet wurde, diese in ihrem Molekularvolum durchaus nicht sprungweise, sondern wie bei den vorher und

(1) JB. f. 1883, 89 bis 92 ; f. 1884, 112 bis 115. — (2) Ber. 1885, 149. — (3) Phil. Mag. [5] **19**, 453; **20**, 295. — (4) Vgl. v. Baumhauer, JB. f. 1868, 41 ; ferner JB. f. 1871, 35 ; f. 1872, 32 ; f. 1883, 85 f.

nachher wachsenden Temperaturen allmählich zunimmt. Auch in der Aenderung der Dichte zeigte sich keine abnorme Erscheinung :

t^0	n	Dichte	Mol.-Vol.	$\frac{MV-1800}{n}$
		$n\,Na_2S_2O_3 \,.\, 100\,H_2O$		
20	7,665*	1,38896	2167,84	47,99
"	9,216	1,43835	2263,80	50,33
"	10,057	1,46231	2317,54	51,46
"	11,071	1,49392	2357,70	52,01
"	11,679	1,50136	2428,03	53,77
"	12,132	1,50383	2471,56	55,35?
"	15,149	1,59006	2637,37	55,29
"	20,000†	1,67335	2964,20	58,21
		$n\,Na_2SO_4 \,.\, 100\,H_2O$		
20	0,5	1,03466	1808,32	16,64
"	1,0	1,06744	1819,31	19,31
"	1,847*	1,11733	1845,77	24,71
"	3,193	1,19215	1890,18	28,25
"	4,442	1,25855	1931,40	29,58
"	4,729	1,26698	1969,35	31,87
"	6,244	1,34014	2004,71	32,79

*) Gesättigt bei 20°. — †) Geschmolzene Krystalle.

Die übersättigten Lösungen könnten hiernach (da sie sich in physikalischer Hinsicht von den gesättigten nicht unterscheiden) in Rücksicht auf Seine früheren Ansichten (1) Lösungen von wasserfreiem Salz sein, die noch ungesättigt wären. Eine „gesättigte" Lösung von wasserhaltigem Salz, z. B. könnte demnach noch wasserfreies Salz auzulösen fähig sein. Diefs prüfte Er bei einem Experiment sowohl mit Natriumthiosulfat als auch Natriumsulfat, deren übersättigte Lösungen in der That durch wasserfreies Salz nicht zum Auskrystallisiren gebracht werden konnten, sondern im Gegentheil von diesem in der Wärme noch lösten, wonach sie beim allmählichen Erkalten wasserfreies Salz abschieden. Er beharrt in Folge dessen bei Seiner (1) Meinung,

(1) JB. f. 1883, 89.

dafs ein Salz in Wasser nicht als *Molekülverbindung*, sondern wasserfrei gelöst sei, ja selbst die veränderte Farbe der Auflösungen von wasserfreien und wasserhaltigen Salzen (z. B. Kobalt- und Kupfersalzen) führt Er nur auf verschiedene Zustände des Salzmoleküls zurück. — Derselbe brachte endlich Seine Ansicht zur Geltung, dafs erst beim Auskrystallisiren von Lösungen das betreffende Salz hydratisirt werde (unter Wärmeentwicklung), also nicht bevor eine Lösung des Salzes im wasserfreien Zustande sich gebildet habe. Wenn andrerseits ein wasserhaltiges Salz sich unter Temperaturerniedrigung in Wasser auflöst, so schiebt Er diefs offenbar nicht auf eine Vertheilung der Moleküle im Lösungsmittel, sondern auf eine Dissociation des Krystallwassers vom Salze *(F.)* Bringt man in 2 Flaschen je 5 g wasserfreies Natriumsulfat mit je 25 ccm Wasser zusammen, doch derart, dafs die eine bei 20° hingestellt, die andere auf dem Wasserbade erhitzt wird, so bildet sich in der letzteren eine „übersättigte“ Lösung des wasserfreien Salzes, in jener indefs eine Krystallisation des wasserhaltigen (das Hydrat löst sich also nicht). — Dafs eine Temperaturerhöhung eintritt, wenn wasserfreies Salz in Wasser gelöst wird, ist nach Ihm nicht einfach zu erklären, da nach dem Obigen die Bildung einer Molekülverbindung ausgeschlossen wäre. Er neigt sich vielmehr zu der Ansicht, dafs die Temperaturerhöhung eine Folge der Contraction sei. (? *F.*)

G. Tammann (1) berichtete über *Dampftensionen* von *Salzlösungen* und zwar in Rücksicht auf die Möglichkeit, derart eine *Molekulargewichts*bestimmung von Salzen vorzunehmen. Durch Vergleichung der von Wüllner (2) gegebenen Daten mit den Molekulargewichten fand Er zunächst keine ermuthigenden Resultate, doch gelang es Ihm, nachdem Er sich eine besondere Methode der Messungen der Dampftensionen ausgebildet, etwas bessere Daten zu erhalten, die ihn zu den unten mitzutheilenden „Gesetzmäfsigkeiten“ brachte. Seine Methode bestand in der

(1) Ann. Phys. [2] **24**, 523 bis 569. — (2) JB. f. 1858, 42; f. 1860, 47; siehe auch Raoult, JB. f. 1878, 55.

Anwendung eines abgekürzten Heberbarometers von 1,8 cm Durchmesser und 25 cm Länge der Schenkel, in welches Er etwa zur Hälfte Quecksilber gofs, auf welche die Salzlösung mit der nöthigen Vorsicht kam, dafs die Gefäfswände unterhalb des Quecksilbers völlig benetzt wurden. Fünf dieser Heberbarometer, von welchen vier Salzlösungen und das fünfte Wasser enthielten, wurden in ein Wasserbad gesenkt und durch dicke Kautschukschläuche mit einer Flasche verbunden, in welchem den herrschenden Druck ein Manometer angab. Auf die Art bestimmte Er die *Spannkraftserniedrigung* ($T-T_1$) für eine Reihe von Salzen, in welchem Ausdruck T die Spannkraft des Dampfes von reinem Wasser, T_1 diejenige von der Salzlösung bedeuten. Diese Spannkräfte wurden in der gewöhnlichen Weise untersucht : Durch Bestimmung des Drucks in der Flasche (= der Barometerhöhe minus dem Manometerstande) und Subtraction resp. Addition der Abstände der Quecksilberkuppen in den Schenkeln des Heberbarometers. Die Quecksilbersäulen wurden auf 0^0 reducirt und die Höhen der Säulen von Quecksilber und Salzlösung (des einen Schenkels) bei 20^0 gemessen. Folgende Tabelle enthält die relativen Spannkraftserniedrigungen: $(T-T_1)/Tm \,.\, 1000$ (m = der Menge des Salzes in 100 g Wasser gelöst), das Molekulargewicht M und das Product von M mit dem letzteren Quotienten d. h. die relativen molekularen Spannkraftserniedrigungen :

…nel	Molekulargewicht M	rel. Spannkraftserniedrig. $\frac{T-T_1}{Tm} . 1000$	rel. molekulare Spannkraftserniedrigung $\frac{T-T_1}{Tm} . 1000 . M$
	74,6	4,42	330
	119,1	2,71	322
	165,5	1,88	312
	58,1	5,92	343
	97,0	3,47	327
	174,4	1,99	347
	101,2	2,99	302
	102,6	2,31	260
… H_2O	165,2	2,37	391
…$_4$	198,4	2,10	409
	120,9	2,65	321
	168,5	2,05	345
	58,4	5,90	344
	102,7	3,49	359
	149,9	2,22	333
…$_4$	142,2	2,37	337
…$_3$	85,1	3,55	302
…O_3	106,5	2,88	307
…O_3	106,1	3,67	389
…O_3	158,2	2,43	384
…l	53,5	5,09	273
…r	97,8	3,26	319
…$)_2SO_4$	132,0	2,29	302

Formel	Molekulargewicht M	rel. Spannkraftserniedrig. $\frac{T-T_1}{Tm} . 1000$	rel. molekulare Spannkraftserniedrigung $\frac{T-T_1}{Tm} . 1000 . M$
$LiCl . 2 H_2O$	78,5	4,57	359
$LiBr . 2 H_2O$	123,0	2,98	367
$LiJ . 3 H_2O$	187,9	1,85	347
$LiNO_3$	69,0	5,46	377
$LiSO_4 . H_2O$	128,0	2,78	348
$TeSO_4 . 5 H_2O$	242,0	0,61	147
$CuSO_4 . 5 H_2O$	249,5	0,53	132
$NiSO_4 . 6 H_2O$	263,0	0,50	132
$CoSO_4 . 6 H_2O$	263,0	0,46	121
$ZnSO_4 . 6 H_2O$	269,0	0,46	122
$MnSO_4 . 6 H_2O$	259,0	0,42	109
$MgSO_4 . 6 H_2O$	228,0	0,63	143
$BeSO_4 . 4 H_2O$	177,0	0,80	141
$Be_2(SO_4)_3 . 12 H_2O$	531,7	0,80	425
$Al_2(SO_4)_3 . 18 H_2O$	667,7	0,31	209
$BaCl_2 . 2 H_2O$	244,1	1,91	467
$SrCl_2 . 6 H_2O$	266,4	1,55	406
$CaCl_2 . 6 H_2O$	218,9	1,97	422
$MgCl_2 . 6 H_2O$	202,9	2,27	460
$BaBr_2 . 2 H_2O$	333,1	1,52	505
$SrBr_2 . 6 H_2O$	355,4	1,27	450
$CaBr_2 . 6 H_2O$	307,5	1,67	513
$MgBr_2 . 6 H_2O$	291,9	1,73	504

…tzdem die Salzlösungen, weil sie nicht eine gleiche Anzahl …moleküle in gleicher Menge Wasser enthielten, nicht ver…chbar waren, zeigt doch $(T-T_1)/Tm . 1000 . M$ für ähnlich …mmengesetzte Salze eine leidliche Uebereinstimmung. Man … daher folgende Regel aufstellen : Die Spannkraftsernie…ungen, welche *Salze*, indem sie sich in Wasser lösen, auf … Spannkraft seines Dampfes ausüben, sind bei der gleichen …nperatur umgekehrt proportional den Molekulargewichten für …ze, die eine ähnliche Zusammensetzung haben; die in oben …eichneter Weise formulirten *molekularen Spannkraftsernie…gungen* ähnlich zusammengesetzter Salze sind bei gleicher

Temperatur einander gleich. — In Rücksicht auf die Untersuchungen von Kirchhoff (1), welcher fand, dafs der Quotient T_1/T (T_1 = dem Druck des Wasserdampfs über einer Salzlösung, T = dem Druck desselben über Wasser) bei wachsender Temperatur wächst, wenn sich ein Salz mit positiver, aber fällt, wenn dasselbe sich mit negativer Wärmetönung löst : führte Er aus, dafs, wenn das oben als relative Spannkraftserniedrigung bezeichnete Verhältnifs $(T-T_1)/Tm$ bei steigender Temperatur abnimmt, im Gegentheil T_1/T wächst, d. h. das Salz löst sich unter Erwärmung; wenn aber $(T-T_1)/Tm$ zunimmt, so nimmt T_1/T ab, d. h. das Salz löst sich unter Wärmeabsorption. Er fand nun, dafs (im Widerspruch mit dieser Regel) für eine ganze Reihe von *Salzen*, die bei gewöhnlicher Temperatur in der Mehrzahl, sämmtlich aber bei niederer Temperatur mit Krystallwasser krystallisiren, der Ausdruck T_1/T wächst, obschon sich dieselben mit Wärmeabsorption auflösen. Um den hierdurch gegebenen Widerspruch zwischen Theorie und Praxis zu lösen, nimmt Er an, dafs wenigstens bei höherer Temperatur die betreffenden Salze als wasserfreie Verbindungen in der Lösung enthalten sind (2). — Endlich führte Er aus, dafs die Spannkraftserniedrigungen von der Anzahl der Wassermoleküle, die in die Dampfräume über die Salzlösungen gelangen können, abhängig seien. Je mehr Salz eine Lösung enthält, desto häufiger werden die Wassermoleküle bei ihrem Streben, in den Dampfraum zu gelangen, von nicht flüchtigen Salzmolekülen zurückgeworfen werden; mithin wird die Anzahl der Wassermoleküle, die in Lösungen verschiedener Concentration zurückgehalten wird, direct proportional den Mengen des gelösten Salzes sein. Bezeichnet daher m_1 und m_2 die Anzahl der Salzmoleküle in 100 Thln. Wasser, N, N_1 und N_2 die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Dampfmoleküle, so gilt die Proportion : $(N-N_1) : (N-N_2) = m_1 : m_2$ und daher auch $(T-T_1) : (T-T_2) = m_1 : m_2$; d. h. die *Spannkraftsernie-*

(1) JB. f. 1858, 47. — (2) Vgl. Nicol, JB. f. 1883, 89 und diesen JB. S. 91 ff.

drigungen sind direct proportional den in der gleichen Menge Wasser gelösten Salzmengen. Die Anzahl der aus Salzlösungen verschiedener Concentration austretenden Moleküle wird aber nicht nur von den gelösten Salzmengen, sondern auch von dem *Volum* der Lösung abhängig sein; so dafs, wenn die in gleichen Mengen Wasser gelösten Moleküle m_1 resp. m_2 sind und die Lösungen die Volumina a_1 und a_2 einnehmen (relative Volumina), die Gleichung gilt: $(T-T_1)\ m_2a_2 = (T-T_2)\ m_1a_1$; d. h. die Spannkraftserniedrigungen sind direct proportional dem Producte aus dem *relativem Volum* und dem Salzgehalt einer *Lösung*, allerdings nur für Salze, die als wasserfrei sich in Lösung befinden. In der That fand Er den Quotienten aus der relativen Spannkraftserniedrigung durch das relative Volum der betreffenden, mit verschiedenen Mengen Salz beschickten Lösung der gleichen Substanz nahezu = Const. Die Salze waren : *Chroms. Kalium, Jodkalium, Chlorammonium, Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium*, *Chlorrubidium*. — Dafs die relativen Spannkraftserniedrigungen bei einigen Salzen, wie es thatsächlich der Fall, mit den Concentrationen abnehmen, erklärt Er durch die Bildung complexer *Moleküle* (Doppelmoleküle) mittelst Polymerisation. In diesem Falle können dann relativ mehr Wassermoleküle die Lösung verlassen.

F. M. Raoult (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *molekulare Temperaturerniedrigung* des Erstarrungspunktes von *Salzlösungen* ausführlich mitgetheilt. Für die früher genannte fünfte Gruppe (mit der molekularen Temperaturerniedrigung von ± 48) zählte Er als einzigen Repräsentanten das *mellits. Kalium* auf. — Im Anschlufs an diese Untersuchungen stellte Er eine Hypothese auf, wonach das (physikalische) Molekül des *Wassers* aus zwei chemischen Molekülen bestehe. Dazu führte Er hauptsächlich die schon früher (3) constatirte Ausnahme für die molekulare Temperaturerniedrigung des Erstarrungspunktes von Wasser als Lösungsmittel an. — Endlich verbreiterte Er sich

(1) Ann. chim. phys. [6] 4, 401 bis 430. — (2) JB. f. 1884, 119 ff. — (3) Daselbst, 121 f.

über die specielle Constitution der in Wasser aufgelösten *Salze*, in Bezug auf welche Er zum Schlusse kam, daſs die Capillaritätserscheinungen, das Wachsthum der Dichten, die Erniedrigung des Erstarrungspunktes und die Contraction des Protoplasmas (1) dazu führe anzunehmen, daſs sämmtliche hierdurch hervorgebrachten Wirkungen sich darstellen als die Summe derjenigen, die durch die getrennten Wirkungen der *elektronegativen* und *elektropositiven* Gruppen (resp. Elemente), welche die Verbindungen zusammensetzen, zu Stande kommen; welche also derart sich verhalten, als ob jene in der Flüssigkeit einfach gemischt wären. Diese besondere Constitution findet sich aber nur bei den Salzen in *wässeriger Lösung*, also den früher (2) constatirten Ausnahmen, da die für andere Lösungsmittel (beispielsweise Benzol) angeführten Daten keine besonderen Abweichungen in der molekularen Temperaturerniedrigung für verschiedene (organischen) Verbindungen zeigen. Hiernach muſs in den (anorganischen) *Salzmolekülen* eine Constitution der *elektrochemischen Hypothese* gemäſs angenommen werden, aber nur für ihre Lösungen in Wasser.

Derselbe (3) stellte auch für concentrirte *Salzlösungen* (die oben und früher mitgetheilten Gesetzmäſsigkeiten betrafen verdünnte Lösungen) ähnliche Erscheinungen resp. Regelmäſsigkeiten in der molekularen Temperaturerniedrigung des Erstarrungspunktes fest. Er construirte eine Curve, welche die Grenzwerthe der Temperaturerniedrigung geben und zeigen, daſs dieselben nach den Zahlen 19 resp. 35 convergiren (4). Folgende Daten geben an, daſs die früher bestimmten sowie die jetzigen Grenzwerthe leidlich miteinander übereinstimmen. Sie wurden zwischen den Temperaturen -2 und -4^0 genommen:

(1) de Vries, JB. f. 1884, 115 f. — (2) JB. f. 1884, 121 f. — (3) Compt. rend. **100**, 1535. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 83 f.; f. 1884, 119 bis 122.

	Molekulare Temperaturerniedrigung	
	frühere Werthe	Grenzwerthe
Chlorwasserstoffsäure	36,7	34,9
Salpetersäure	35,8	34,2
Chlornatrium	35,1	34,2
Salpeters. Natrium	33,7	34,3
Salpeters. Silber	29,6	34,0.

G. A. Raupenstrauch (1) bestimmte die *Löslichkeit* einiger *Salze* bei verschiedenen Temperaturen. Zur Ausführung der Operation bei gewöhnlicher Temperatur bediente Er sich eines besonders construirten *Schüttelapparats*, welcher im Wesentlichen aus einem Gasmotor bestand, der mittelst einer Transmission eine excentrische Scheibe in Rotation setzt, welche einen Schlitten an zwei eisernen Führstangen auf und nieder bewegt. In diesem Apparat konnten verschieden grofse und auch gleichzeitig mehrere kleinere Flaschen geschüttelt werden. Für Bestimmungen bei höherer Temperatur arbeitete Er mit einem Luftbade nach L. Meyer (2), in welches der Schüttelapparat eingesetzt werden und aus welchem später (aus den Flaschen) mittelst eines eingesetzten Hebers die Lösung in ein vorgewärmtes Gefäfs abfiltrirt werden konnte. Für hohe Temperaturen ist es nöthig, aufserdem in das (trichterformig erweiterte) Rohr, das zum Filtriren dient, ein Chlorcalciumrohr einzusetzen, welches später den Wasserverlust während des Filtrirens angiebt, der sodann dem Filtrate hinzuzurechnen ist. Das letztere wird in einem mit Glasstöpsel zu verschliefsenden Gefäfse gesammelt, worin es erkaltet, wonach es zur Wägung, resp. das darin enthaltene Salz zur Bestimmung kommt. Um sicher zu sein, dafs Er keine übersättigte resp. eine genau gesättigte Lösung bei den Versuchen erhielt, verfuhr Er derart, dafs Er einerseits zunächst bei niederer Temperatur sättigte und später im Luftbade erhitzte und schüttelte; andrerseits umgekehrt zunächst bei höherer Temperatur sättigte und nach dem Abkühlen schüttelte. Beide

(1) Monatsh. Chem. **6**, 563 bis 591; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 463. — (2) JB. f. 1883, 1658.

Methoden mufsten übereinstimmende Resultate geben (die Dauer der Operation betrug etwa 1½ Stunden). Die zur Untersuchung kommenden Salze waren : *Chlornatrium* (natürliches und gereinigtes Kochsalz), *schwefels. Calcium* (künstliches, *Gyps* und gebrannter Gyps wie *Anhydrit*), *essigs.*, *propions.*, *butters.* und *isobutters. Silber.* Für Chlornatrium (1) fand sich die Löslichkeit derart bei 0° = 35,571, bei 20° = 35,853, bei 60° = 37,091, bei 80° = 38,046 Proc.; für künstliches Calciumsulfat : 1 Thl. $CaSO_4$ löst sich bei 0,8° in 564,54, bei 14° in 506,27, bei 32,5 bis 38,8° in 472,3 Thln. (Maximum der Löslichkeit), bei 64° in 498,73 Thln., bei 79,6° in 533,92 Thln. Wasser. Aus diesen Zahlen berechnete Er (für Calciumsulfat) die Löslichkeitsgleichung : $S = 0,1771 + 0,00187162\ (t-0,8) - 0,0000247095\ (t-0,8)^2$ bis 38° und von da an weiter : $S = 0,2117 - 0,000192371\ (t-38,8^0) - (0,0000100029\ (t-38,8)^2$. Aus den Versuchen für gebrannten Gyps und Anhydrid erhellte, dafs ersterer, wenn er bei niederer Temperatur gebrannt wurde, das verlorene Wasser sehr bald wieder aufnimmt, sodafs er nach 2½ stündigem Schütteln damit die Löslichkeit des ungebrannten Gypses zeigt. Wird er bei 250° oder bei Rothgluth gebrannt, so zeigt er eine höhere Löslichkeit als das gewöhnliche Calciumsulfat und geht er dann erst allmählich (bei Rothgluth gebrannt erst nach ca. 10 Wochen) in das letztere über. Die Löslichkeit des Anhydrits war etwa nach 4 Wochen derjenigen des Calciumsulfates gleich. — Für Silberacetat fand sich, dafs 100 Thle. Wasser bei 0,6° davon 0,7307, bei 40,6° 1,4253, bei 55,2° 1,7649, bei 75,5° 2,3613 Thle. lösen; Silberpropionat löst sich in 100 Thln. Wasser bei 0,7° zu 0,5238, bei 27,7° zu 0,9569, bei 53,7° zu 1,4064, bei 79° zu 2,0014 Thln. auf; woraus $S = 0,5238 + 0,0171938\ (t-0,7) - 0,00007646\ (t-0,7)^2 + 0,0000012502\ (t-0,7)^3$ folgt. Silberbutyrat löst sich in 100 Thln. Wasser bei 0,6° zu 0,3660, bei 38,8° zu 0,6358, bei 65,8° zu 0,9143 Thln.; woraus $S = 0,3660 + 0,00515752\ (t-0,6) + 0,0000498771\ (t-0,6)^2$ folgt; Silberisobutyrat endlich löst sich in 100 Thln. Wasser bei 0,6° zu

(1) Vgl. **Andreae**, JB. f. 1884, 126 f.

0,8008, bei 37,9° zu 1,1498, bei 62,2° zu 1,5218, bei 77,5° zu 1,8375 Thln. auf, woraus folgt $S = 0,8008 + 0,00757805 (t-0,6) + 0,000020289 (t-0,6)^2 + 0,000000734379 (t-0,6)^3$.

F. Rüdorff (1) setzte Seine (2) Untersuchung über die Löslichkeit von *Salzgemischen* und zwar derartigen, die miteinander keine chemische Umsetzung eingehen können, fort. Für den Versuch wurde derart verfahren, dafs man beide Salze in Pulverform und grofsem Ueberschufs (für die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur) mit Wasser unter Schütteln erwärmt, die Lösung auf Zimmertemperatur abhühlen läfst, sodann in je 20 bis 25 ccm derselben 3 bis 5 g des einen sowie 3 bis 5 g des anderen Salzes unter Erwärmen löst, die drei Lösungen in einem kühlen Raume 12 bis 15 Stunden sich selbst überläfst und endlich vom Ungelösten abfiltrirt. Um einer Uebersättigung vorzubeugen, giebt man in jede Lösung ein Krystallfragment beider Salze und schüttelt tüchtig durch. Für Körper wie Lithiumsulfat, die sich in heifsem Wasser weniger als in kaltem lösen, werden die Salze, gleichfalls im grofsen Ueberschufs, mit Wasser tagelang geschüttelt und wird später je ein bestimmtes Quantum der Auflösung mit etwa 3 g des einen resp. 3 g des anderen Salzes in gleicher Weise behandelt. Hierbei fand Er für solche Salze, welche entweder *Doppelsalze* oder doch *Krystalle* isomerer Mischungen bilden (d. h. zusammen krystallisiren), mithin eine molekulare Anziehung aufeinander ausüben, dafs diese sich gegenseitig aus der Lösung verdrängen. Diefs ist umgekehrt bei Salzen, die nicht zusammen krystallisiren, nicht der Fall. Das Factum wurde nachgewiesen für gemischte Lösungen von *Ammoniumsulfat* mit *Aluminiumsulfat*, mit *Cadmiumsulfat*, mit *Kupfersulfat* und ähnlichen *Doppelsalze* bildenden Salzgemischen; ferner für Mischungen *isomorpher* Salze (*Kupfersulfat* + *Eisensulfat*, *Eisenoxydammonium* + *Aluminium-Ammonium-Alaun* u. s. w.), wofür er folgendes Beispiel gab :

(1) Ber. 1885, 1159. — (2) JB. f. 1873, 35 ff.

I. gesättigte Lösungen von Ammoniumsulfat + Aluminiumsulfat.
II. 20 ccm der Lösung I + 6 g krystallisirtes Aluminiumsulfat.
III. 20 ccm der Lösung I + 4 g Ammoniumsulfat.

In 100 g der auf 18,5° abgekühlten Lösungen wurde gefunden :

I.	1,42 g $(NH_4)_2SO_4$	und	3,69 g	$Al_2(SO_4)_3$
II.	0,45 g „	„	16,09 g	„
III.	20 g „	„	0,29 g	„

Umgekehrt zeigte sich, daſs von Salzgemischen wie *Chlorbaryum* und *Chlornatrium*, *Blei*- und *Natriumnitrat*, *Natriumsulfat* und *-phosphat* u. s. w. sich Lösungen herstellen lassen, auf welche weder der eine noch der andere Bestandtheil einwirkt, also eine Verdrängung des einen Salzes durch das andere nicht statthat (1) :

I. 35 g krystallisirtes Chlorbaryum und 30 g Chlornatrium werden mit 50 g Wasser erwärmt.
II. 20 ccm der Lösung I + 4 g Chlorbaryum.
III. 20 ccm der Lösung I + 4 g Chlornatrium.

In 100 g der auf 19,4° abgekühlten Lösung wurde gefunden :

I.	2,9 g $BaCl_2$	und	24,9 g NaCl.
II.	2,6 „ $BaCl_2$	„	25,1 „ NaCl.
III.	2,9 „ $BaCl_2$	„	24,8 „ NaCl.

Man kann demnach, wie Er auch durch Beispiele aus der Literatur darthat, mittelst derartiger Löslichkeitbestimmungen direct erweisen, ob zwei ähnliche Salze *Doppelsalze* resp. auch *Mischkrystalle* bilden können oder nicht. — Ausführlicher sind obige Mittheilungen in den unten mitgetheilten Journalen (2) erschienen.

Eine Abhandlung von G. Gore (3) über die Reduction von *Metall-Lösungen* durch *Gase* (Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlengas, Leuchtgas u. s. w.) erlaubt keinen Auszug.

G. Lunge (4) prüfte die Löslichkeit von *Calciumsulfat* in Lösungen von *Chlornatrium*, *Chlorcalcium* und verdünnter *Chlorwasserstoffsäure* sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch

(1) Vgl. die Tabelle JB. f. 1873, 37. — (2) Berl. Acad. Ber. 1885, 355 ; Ann. Phys. [2] **25**, 626. — (3) Chem. News **52**, 3. — (4) Chem. Soc. Ind. J. **4**, 31.

beim Siedepunkt der Lösungen. Das Sulfat wurde zu dem Zwecke einerseits mit 200 ccm der letzteren 3 Wochen hindurch unter mehrfachem Schütteln beiseite gestellt, andrerseits eine halbe Stunde am Rückflufskühler gekocht, durch einen Heifswasser-Trichter filtrirt und in geschlossenen Flaschen abgekühlt, wonach die Bestimmung geschah. Nur wurde letzteren Falls bei Anwendung von Salzsäure derart verfahren, dafs von der heifsen Flüssigkeit ein bestimmtes, mit der Pipette herausgenommenes Quantum, das sodann verdünnt wurde, zur Analyse kam, da es sich zeigte, dafs dieselbe beim Abkühlen Gyps absetzte. Folgendes waren die Resultate, wobei hervorzuheben ist, dafs die gewöhnlichen Temperaturen Sommertemperaturen bedeuten, da die betreffenden Lösungen ins directe Sonnenlicht des Sommers gestellt wurden:

Temperatur	Proc. der Lösungsmittel	100 ccm lösen an $CaSO_4$
21,5°	3,53 Proc. Chlornatrium	0,5115 g
19,5	7,35 " "	0,6429 "
21,0	11,12 " "	0,7215 "
18,0	14,18 " "	0,7340 "
17,5	17,46 " "	0,7369 "
101,0	3,53 " "	0,4891 "
102,5	14,18 " "	0,6248 "
103,0	17,46 " "	0,6299 "
23,0	3,54 Proc. Chlorcalcium	0,1225 g
24,0	6,94 " "	0,0963 "
25,0	10,36 " "	0,0886 "
25,0	15,90 " "	0,0734 "
25,0	16,91 " "	0,0702 "
101,0	3,54 " "	0,1370 "
102,5	10,36 " "	0,1426 "
103,5	16,91 " "	0,1301 "
25,0	0,77 Proc. Salzsäure	0,6405 g
25,0	1,56 " "	0,8821 "
25,0	3,06 " "	1,2639 "
25,0	4,70 " "	1,5342 "
25,0	6,12 " "	1,6539 "
101,0	0,77 " "	1,1209 "
102,0	3,06 " "	3,1780 "
103,0	6,12 " "	4,6902 "

Aus obigen Daten geht mithin hervor, dafs die Löslichkeit von Calciumsulfat in Chlornatrium bei gewöhnlicher Temperatur mit

dem Procentgehalt an letzterem erheblicher als bei höherer Temperatur zunimmt. Umgekehrt vermindert bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorcalcium mit zunehmender Concentration die Löslichkeit des Sulfats, während bei höherer Temperatur die Concentration keinen Einfluſs ausübt. Chlorwasserstoffsäure endlich vermehrt die Löslichkeit des Sulfats sowohl mit steigender Temperatur als Concentration der ersteren.

Auch W. A. Tilden und W. A. Shenstone (1) prüften die Löslichkeit von *Calciumsulfat* in Chloriden, und zwar in wässerigen Lösungen von *Chlornatrium*, *Chlorammonium*, *Chlorcalcium* und *Chlormagnesium* bei verschiedenen Temperaturen. Für die Versuche mit höheren Temperaturen verwendeten Sie ein Platinrohr von besonderer Beschaffenheit, das im Original näher beschrieben wurde; es bestand im Wesentlichen aus zwei ineinander zu schiebenden Köchern, so daſs die Lösung von dem einen, worin das Salz sich befand, in den anderen übergetrieben werden konnte. Die Erhitzung geschah im Paraffinbade. Für die Bestimmung bei gewöhnlicher Temperatur lieſs Er bei 20° 5 Stunden hindurch stehen. Folgendes waren die Resultate :

Löslichkeit von $CaSO_4$ in NaCl			Löslichkeit von $CaSO_4$ in NH_4Cl		
t°	Proc. NaCl	Proc. $CaSO_4$	t°	Proc. NH_4Cl	Proc. $CaSO_4$
20	19,90	0,823	8	25	1,030
44	19,93	0,830	9	„	1,023
67	19,95	0,832	25	„	1,096
85	19,90	0,823	39	„	1,126
101	20,08	0,682	60	„	1,333
130	19,92	0,392	80	„	1,026
165	20,04	0,250	120	„	1,000
169	20,05	0,244			
179	20,10	0,229			
225	21,00	0,178			

(1) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 331.

Löslichkeit von $CaSO_4$ in $CaCl_2$			Löslichkeit von $CaSO_4$ in $MgCl_2$		
t°	Proc. $CaCl_2$	Proc. $CaSO_4$	t°	Proc. $MgCl_2$	Proc. $CaSO_4$
15	15,00	0,063	9	19,7	0,765
21	14,70	0,068	39	11,1	2,744
39	15,00	0,091	80	9,99	1,038
72	14,90	0,100			
94	15,16	0,110			
138	14,70	0,071			
170	14,82	0,031			
195	14,70	0,022			

Ferner gaben Sie noch zwei Tabellen für die Löslichkeit des Calciumsulfats in Lösungen des Chlornatriums wie Chlorcalciums von erheblich wechselndem Procentgehalt der letzteren (0,52 bis 35,86 Proc. NaCl und 11,50 bis 67,05 Proc. $CaCl_2$) und zwar bei gewöhnlicher Temperatur (20°). Die Resultate waren im Allgemeinen die oben von Lunge bereits verzeichneten. Es ist nur zu merken, daſs (bei gewöhnlicher Temperatur) ein höherer Gehalt als 20 bis 25 Proc. Chlornatriums die Löslichkeit des Calciumsulfats statt zu erhöhen, sie umgekehrt vermindert. Die Löslichkeit des letzteren dagegen in Chlorcalciumlösungen nimmt auch bei ansteigend hohen Procentgehalten stetig ab. — Chlormagnesium, welches sich bei ansteigender Temperatur mittelst Wasser rasch zersetzt, wirkt dennoch nicht durch die nunmehr entstandene freie Salzsäure andauernd lösend auf das Calciumsulfat ein; wenigstens verminderte sich von 39° an, bei welcher Temperatur die höchste Löslichkeit beobachtet wurde, bis 80° die letztere sehr erheblich. Bei dieser Temperatur betrug sie nämlich, für einen ursprünglichen Gehalt an Magnesiumchlorid = 19,7 Proc., 1,038 Proc., während sie bei 39° = 2,744 Proc. war.

Die Arbeiten von P. de Heen (1) über *Ausdehnung, Verdampfungswärme* und *spec. Wärme* von *Flüssigkeiten* sind im Zusammenhang in ein anderes Journal (2) übergegangen (JB. f. 1882, 65, Z. 2 v. u. ist zu lesen $\alpha V^{-\frac{n}{3}}$ statt $\alpha V^{\frac{n}{3}}$).

(1) JB. f. 1882, 65 f.; f. 1884, 167 f.; siehe auch JB. f. 1883, 118. — (2) Ann. chim. phys. [6] **5**, 83 bis 120.

W. v. Bezold (1) beschrieb Strömungsfiguren in *Flüssigheiten*, welche für *Diffusions*vorgänge von Bedeutung sind, worauf indeſs an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann.

G. van der Mensbrugghe (2) veröffentlichte den 1. Theil einer mechanischen Theorie der *Oberflächentension*, des Verdampfens und des Siedens von *Flüssigkeiten*, in welchem es sich zunächst nur um die wahrscheinliche Ursache der Oberflächentension handelt.

P. de Heen (3) bestimmte die *Compressibilitätscoëfficienten* für eine Reihe von *Flüssigkeiten*, wobei Er zur Einhaltung einer während längerer Zeit verbleibenden constanten Temperatur eine besondere Anordnung mittelst des Piezometers traf, die hier nicht weiter mitgetheilt werden kann. Bezeichnet man mit N die Erniedrigung der Oberflächenschicht einer Flüssigkeit durch den Druck (in Graden von 1 cm Länge), n die von Wasser, μ den Antheil, der auf die Zusammendrückbarkeit des Apparates kommt, $\frac{\mu}{v}$ daher diejenige Gröſse, welche von dem Resultat (unter dem Druck p) abzuziehen ist : so ist $N - \frac{\mu}{v}$ eine Niveauänderung, welche lediglich die Compressibilität der Flüssigkeit (β') betrifft und $n - \frac{\mu}{v}$ diejenige für Wasser (β). In Bezug auf Wasser gilt daher die Gleichung :

$$\frac{\beta'}{\beta} = \frac{N - \frac{\mu}{v}}{n - \frac{\mu}{v}} \text{ oder } \beta' = \beta \frac{N - \frac{\mu}{v}}{n - \frac{\mu}{v}}$$

Für die Werthe von β benutzte Er die von Pagliani und Vincentini (4) gegebenen Gröſsen und betrafen im Uebrigen die von Ihm untersuchten Flüssigkeiten die Körper : *Xylol,*

(1) Ann. Phys. [2] **24**, 569; **26**, 407. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] **9**, 346; **10**, 405. — (3) Belg. Acad. Bull. [3] **9**, 550 bis 564. — (4) JB. f. 1884, 109.

Toluol; Benzoësäure-Butyl- und *-Amyläther; Valeriansäure-Methyl-, Aethyl-, Butyl-, -Amyläther; Aethylenbromür, Aethylenchlorür, Chlorkohlenstoff* C_2Cl_4 *(Tetrachloräthylen)* sowie *Buttersäure-Methyl-, Aethyl-, Butyl-* und *Amyläther.* Bei diesen sämmtlichen Substanzen fand Er nun eine Gesetzmäſsigkeit bestätigt, wonach $\frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{T_t}{T_0} V^{3,666}$ war, eine Formel, die Er im Uebrigen aus der Differentialgleichung $\frac{dp}{dt} = \frac{1}{TV^m}$ ableitete (T gleich der absoluten Temperatur); d. h. also, daſs der Coëfficient der *Compressibilität* variirt im directen Verhältniſs zur absoluten *Temperatur* sowie ferner im directen Verhältniſs zum *Volum* in der Potenz 3,666.

S. Pagliani und L. Palazzo (1) haben in gleicher Weise wie Pagliani und Vincentini (2) für Wasser auch für eine Reihe *organischer Verbindungen* den *Compressibilitätscoëfficienten* μ zwischen 1 und etwa 4 atm bei Temperaturen zwischen 0 und 100° bestimmt. Aus Ihren Versuchen leiteten Sie für folgende Substanzen die Interpolationsformel $\mu_t = \mu_0 (1 + at + bt^2)$ ab, in welcher die eingesetzten Coëfficienten folgende Bedeutung haben:

Substanz	μ_0	a	b
Toluol	0,0000770	0,0065701	0,0000174
Xylol	0,0000734	0,002204	0,0000644
Cymol	0,0000725	0,002531	0,0000521
Methylalkohol . .	0,000101	0,006225	0,00001007
Aethylalkohol . .	0,0000970	0,003177	0,0000550
Propylalkohol . .	0,0000858	0,003245	0,0000530
Isobutylalkohol . .	0,0000882	0,002983	0,0000572
Amylalkohol . .	0,00008165	0,002913	0,0000590

Das *Benzol* wurde erst von 15° an untersucht; hierfür stellten Sie die Gleichung $\mu_t = 0,0000871 + a(t - 15,4) - b(t - 15,4)^2$ auf, für welche log a = 3,88799 und log b = 1,38347 ist. — Zur Prüfung einer allgemeinen Formel für die Berechnung

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 149. — (2) JB. f. 1884, 109.

des Compressibilitätscoëfficienten, welche hier nicht mitgetheilt werden kann, haben Dieselben auch die *Ausdehnung* : $v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$ für folgende Substanzen untersucht; die Resultate waren :

Substanz	a	b	c
Toluol . .	+ 0,001030	+ 0,0000005568	0
Propylalkohol .	+ 0,0009734	— 0,0000005634	+ 0,00000001558
Isobutylalkohol	+ 0,000920	+ 0,000000337	+ 0,00000000905

Allgemein zeigte es sich nach Ihren Untersuchungen, daſs die Compressibilität mit der *Dilatibilität* wächst und daſs *Flüssigkeiten* mit gröſserer *Dichte* kleinere Compressibilitäten haben. Vergleicht man ferner die Compressibilitätscoëfficienten *homologer* Glieder, so nimmt μ mit wachsendem *Molekulargewicht* im Allgemeinen ab. Von den oben angeführten Beispielen macht jedoch der Isobutylalkohol eine Ausnahme.

Tait (1) fand, daſs sich die *Compressibilitäten* $(v_0 - v)/pv_0$ von *Wasser* zwischen 6,3 und 15,2° und den Drucken (p) von 1 bis 4 Tonnen auf den Quadratzoll ausdrücken lassen durch die Formel 0,00743 — 0,000038 t — 0,00015 p. Für die wahre Compressibilität : $-1/v \cdot dv/dp$ bei 15° erhielt Er bei Süſswasser 0,00698 (1 — 0,05 p), bei Seewasser 0,00645 (1 — 0,05 p).

Aus einer Arbeit von S. Pagliani (2) über den *Ausdehnungscoëfficienten* (bei constantem Druck), den *Spannungscoëfficienten* (Ausdehnungscoëfficient bei constantem Volum) sowie die *spec. Wärme* bei constantem Volum für *Flüssigkeiten* (Wasser, Benzol, Toluol, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol) sind nachstehende Schluſsfolgerungen hervorzuheben : 1) Der Spannungscoëfficient ist in Folge der kleinen Compressibilität der Flüssigkeiten weit gröſser als der Ausdehnungscoëfficient. 2) Mit Ausnahme des Wassers wächst innerhalb der Versuchsgrenzen der Spannungscoëfficient mit der Temperatur;

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 374. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 240.

die spec. Wärme bei constantem Volum nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab. Das Verhältnifs der beiden spec. Wärmen wächst bei einigen Verbindungen *(Aethylalkohol)* mit der Temperatur; bei anderen *(Toluol)* nimmt es ab, ohne sich im Uebrigen an sich erheblich zu verändern.

Aus Versuchen von W. König (1), welcher die *Reibungscoëfficienten* η folgender Substanzen theils mittelst eines Schwingungsapparats, theils mittelst eines Ausflufsapparats bestimmte, geht hervor, dafs die mit schwingenden Scheiben erhaltenen Werthe stets erheblich gröfser sind, als die mit dem Ausflufsapparat gefundenen. Folgende Daten wurden gefunden und die Differenz auch in Procenten beigefügt:

Substanz	η Schwingungs-apparat	η Ausflufs-apparat	Differenz	Diff. in Proc.
Aethyläther	0,00274	0,00256	0,00018	6,6
Schwefelkohlenstoff	0,00451	0,00388	0,00063	14,0
Benzol	0,00862	0,00688	0,00174	20,2
Wasser	0,01587	0,01096	0,00491	31,2
Terpentinöl	0,02836	0,01865	0,00971	34,2

Ferner prüfte Er den Einflufs *magnetischer* sowie *elektrischer* Kräfte auf die Reibung, wofür zunächst eine stark magnetische concentrirte Lösung von *Mangansulfat* gewählt wurde, die dem Einflufs eines starken Ruhmkorff'schen Elektromagneten unterworfen wurde. Dieser zeigte sich indefs fast ohne Einflufs. Die Ausflufszeit einer solchen Lösung bei gleichem Druck, mithin ihr Reibungscoëfficient, blieb fast völlig gleich. Zur Prüfung der Einwirkung der Elektricität brachte Er (bei *Schwefelkohlenstoff)* den capillaren Theil des Ausflufsapparates in das Feld eines Condensators, wobei die gewöhnliche Capillare durch eine solche aus Flintglas ersetzt und diese aufserdem zur besseren Isolirung mit Schellack überzogen wurde. Auch hier zeigte sich, dafs die Differenzen der Werthe von η für die elektrisirte sowie nicht elektrisirte Flüssigkeit völlig innerhalb der Grenzen der

(2) Ann. Phys. [2] **25**, 618.

Beobachtungsfehler lag. Merkliche Veränderungen des Reibungscoëfficienten scheinen also weder durch Magnetisirung noch Elektrisirung der Flüssigkeiten bewirkt werden zu können.

P. de Heen (1) führte aus, daſs die *Dampfspannung*, welche eine Function der gröſseren oder geringeren Fähigkeit der *Flüssigkeit*, zu verdampfen sei, direct in Beziehung stehe zu der Gröſse ihrer *molekularen Geschwindigkeit*. Da nun aber diese letztere eine Function des *Reibungscoëfficienten* ist, so muſs dieser zu der Dampfspannung in Beziehung gesetzt werden können. Bezeichnet man mit p die Dampfspannung, bei der absoluten Temperatur T genommen, und mit f den Reibungscoëfficienten bei der gleichen Temperatur, so muſs deshalb für eine jede Flüssigkeit p^{Tf} = Const. sein oder auch Tf . log p = Const. Die Richtigkeit dieser Annahme zeigte Er für die Temperaturen 10°, 30° und 50° bei *Benzol* (Tf . log p/1000 = ± 19,7), *Aceton* (Tf . log p/1000 = ± 14,3), *Essigsäure* (Tf . log p/1000 = ± 26,6), *Chloroform* (Tf . log p/1000 = ± 20,8), *Tetrachlorkohlenstoff* (Tf . log p/1000 = ± 31,1); für die Temperaturen 30° und 50° bei *Propionsäure* (Tf . log p/1000 = ± 20,1); für 10° und 30° bei *Aethylbromid* (Tf . log p/1000 = ± 16,3) und endlich für 0° und 50° bei *Wasser* (Tf . log p = ± 18,8). Die Zahlenwerthe sind durchgehends Mittel aus drei Versuchen.

Ein Aufsatz von G. Th. Gerlach (2) über Eigenschaften und Verhalten von *Alkohol* und *Alkohol-Wasser-Mischungen* bringt fast nur Bekanntes (3); ebenso die darin gleichfalls enthaltenen Untersuchungen über die Mischungen von *Glycerin* und Wasser (4), *Schwefelsäure* mit Wasser (5), sowie von *Aether* mit Alkohol (6). Ein Auszug daraus ist deshalb nicht möglich.

K. B. Koch (7) hat mittelst eines Fühlhebels mit Spiegel-

(1) Belg. Acad. Bull. [3] **10**, 251. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1885, 487 bis 533. — (3) Vgl. namentlich JB. f. 1868, 70; f. 1869, 95, 96, 97. — (4) Gerlach, JB. f. 1884, 930. — (5) Lunge, JB. f. 1878, 1120. — (6) Wüllner, JB. f. 1866, 32. — (7) Ann. Phys. [2] **25**, 438.

ablesung durch Biegung von prismatischen Stäben von *Eis* den *Elasticitätscoëfficienten* desselben bestimmt, welcher mit den Daten früherer Forscher in folgender Tabelle zusammengestellt ist :

Beobachter und Beobachtungsjahr	Elasticitätscoëfficient des Eises (Stabaxe parallel zur Gefrierfläche)	Temperatur	Methode
1826 Bevan	590	?	Biegung
1871 Reusch	236,3	Einige Grade unter Null	Schwingungszahl
1882/3 Koch	696	— 9°	Biegung
1886 „	641,5	— 5,4°	Biegung
„ „	884	— 7°	Abstand der Knotenlinien bei Transversalschwingungen

Im Anschlufs an Obiges hat Derselbe auch Untersuchungen über die *Plasticität* des Eises (1) gemacht. Zu dem Ende belastete Er einen Eiscylinder von einer Höhe von 1 cm und gleichfalls 1 cm Radius mit 15 kg und beobachtete sodann die in folgender Tabelle enthaltenen Abnahmen der Cylinderhöhen :

Dauer des Versuchs	Mittlere Temperatur	Abnahme der Höhe des Cylinders	
		im Ganzen	in der Stunde
44,5 h	— 5,7°	0,041 mm	0,0009 mm
6,2	— 2,5	0,103 „	0,017 „
3,4	— 0,9	0,428 „	0,126 „

Man ersieht aus diesen Daten, dafs die Plasticität mit Annäherung der Temperatur an den Nullpunkt bedeutend zunimmt.

Bei einer erneuten Untersuchung über die Zersetzung des *Quecksilbersulfats* durch Wasser (2) fand H. le Chatellier (3) Sein früheres Resultat unhaltbar : dafs nämlich die Menge Säure, welche nöthig ist, die Zersetzung eines *Salzes* zu verhindern,

(1) Vgl. Pfaff, JB. f. 1875, 5. — (2) JB. f. 1884, 129. — (3) Compt. rend. **100**, 737.

nach einer festen Grenze hin wächst. Er zeigte nunmehr im Gegentheil für das genannte Salz als auch für *Antimonchlorür*, wenn Er nicht nach Volum-, sondern nach Gewichtsverhältnissen arbeitete, dafs die Menge der Säure mit der des aufgelösten Salzes ins Unbestimmte wächst. Die aus beiden Salzen austretende Säure titrirte Er mit *Helianthin* (1). Bezeichnet A das Gewicht der freien Säure auf das Gewicht S des aufgelösten Salzes, so hat man für Quecksilbersulfat die Relation $A^{1,58} = 4,7\,S$. Für Antimonchlorür liefs sich nicht eine derartige einfache Beziehung aufstellen, sondern man hat hier zu unterscheiden zwischen den Momenten, wann sich der Niederschlag Sb_2O_5Cl (in verdünnten Flüssigkeiten) und denen, in welchen sich (zu Anfang, in concentrirterer Flüssigkeit) derjenige SbO_2Cl bildet. Man hat demnach, bezogen auf gleiche Temperaturen, zu Anfang der Zersetzung, der obigen Bedeutung gemäfs : $A^{0,8} = k'S$ und später, zu Ende derselben $A^8 = k''S$. — Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Zersetzung des Quecksilbersulfats, welche von einer Wärmeabsorption begleitet ist, und vermindert diejenige des Antimonchlorürs, bei welcher eine Wärmeentbindung statthat.

F. B. Guthrie (2) untersuchte die in nachstehender Tabelle verzeichneten Salze des *Baryums*, *Strontiums*, *Calciums*, *Blei's*, nämlich die *Sulfate*, *Chromate* und *Carbonate* auf ihre Löslichkeit in geschmolzenem *Natriumnitrat*. Die Zahlen geben den Procentgehalt an :

	Sulfat	Chromat	Carbonat
Baryum	2,61	0,205	0,916
Strontium . . .	1,845	2,133	0,69
Calcium . . .	1,477	0,547	0,294
Blei	6,82	0,245	—

Die Löslichkeit des Bleicarbonats konnte nicht bestimmt werden, da dieses sich bei der Temperatur des schmelzenden Natriumnitrats zersetzte.

(1) JB. f. 1882, 21 (Joly). — (2) Chem. Soc. J. 47, 94.

E. Reyer (1) verbreitete sich über das *Erstarren* von *Fels*-Gemengtheilen. Er beobachtete namentlich, dafs *Laven*, wenn sie längere Zeit in hoher Temperatur verweilten, fast immer, aber namentlich dann *krystallinisch* erstarrten, wenn sie von gesättigten (Salz- ?) Lösungen durchtränkt waren. Sind gröfsere Mengen Wasser zugegen, so tritt statt der Krystallisation *Zerstäubung* ein; letztere erfolgt auch, wenn Gase absorbirt waren, welche während des Erstarrens ausgeschieden wurden. — *Glas*schmelzen contrahiren sich wenig, wenn sie glasig, dagegen stark, wenn sie krystallinisch erstarren; Laven und Gufs*metalle* erstarren in der Regel blasig, wodurch eine scheinbare *Ausdehnung*, in Wahrheit aber *Aufdunsen* eintritt, bewirkt durch Einschiebungen von Gasen. Eine *Volum*zunahme (wie anscheinend häufig beobachtet ist) tritt also beim Erstarren fester Körper nicht, im Gegentheil eine starke Contraction ein. Die gegentheiligen Beobachtungen erklären sich durch die Annahme von Ueberschmelzen und Aufdunsen (2).

E. Wiedemann und Ch. Lüdeking (3) untersuchten die *Wärme*entwicklung bei der Quellung und Lösung der *Colloïde*. Der dazu benutzte *Calorimeter* von Messing sowie der Gestalt eines Reagensrohres wurde in der Originalabhandlung besonders beschrieben; die Versuche damit sind theils bei gewöhnlicher Temperatur (18,4°) theils innerhalb eines Wasserbades vorgenommen. Bei der Quellung einer farblosen *Gelatine* vom Schmelzpunkt 35° beobachteten Sie eine Zunahme der Temperatur (positive *Hydratationswärme*), welche bei 18,4° pro g im Mittel aus drei Versuchen + 5,7 cal betrug. Wurde jedoch die bereits aufgequollene Gelatine, deren spec. Wärme 0,92 war, auf 34° erhitzt und ihr nunmehr Wasser zugesetzt, so löste sie sich mit Wärmebindung (negative *Lösungswärme*), welche letztere pro g sich in Mittel aus 2 Versuchen gleich — 3,7 cal fand. Danach verhält sich Gelatine wie die mit Wasser krystallisirenden Salze; sie kann im Uebrigen auf 1 g bei 1° 2,43, bei 3 bis 4° 3,2,

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 120. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 36. — (3) Ann. Phys. [2] **25**, 145 bis 153.

bei 9° 3,48, bei 20° 6,28, bei 30° 9,48 g Wasser aufnehmen und findet bei 35° vollkommene Lösung statt. — *Gummi arabicum* lieferte eine Hydratationswärme von 9,0 cal pro g bei gewöhnlicher Temperatur; die Lösungswärme, welche natürlich von der Hydratationswärme nicht scharf zu sondern war (es wurde zunächst 2 g Gummi mit 1 g Wasser zur Aufquellung und danach mit 4 g Wasser zur Lösung versetzt), betrug pro g —0,6 cal. Bei *Traganthgummi* wurde ferner pro g gefunden als Hydratationswärme 10,3 cal (spec. Wärme = 0,93 cal); bei *Dextrin*: Hydratationswärme = 7,34 (Mittel aus 2 Versuchen), Lösungswärme — 1,8 cal, spec. Wärme 0,91; bei *Stärke* : Hydratationswärme 6,55 (Mittel aus 2 Versuchen), Lösungswärme — 1,2, spec. Wärme 0,97. *Gerbsäure* löste sich ebenfalls mit Wärmebindung : pro g — 2,2 (spec. Wärme = 0,95). Bei *Rohrzucker* fand sich als Lösungswärme — 2,8 cal, bei *Gerstenzucker* dagegen + 8,6 cal; bei rechtsdrehender *Weinsäure* — 25,37, bei inactiver + 5,92 cal (Mittel aus 2 Versuchen). — Auch *Kieselsäure* gab bei Umwandlung in *Gallerte* (aus der mittelst verdünntem Wasserglas durch Salzsäure gefällten Kieselsäure durch Zusatz einer Spur Ammoniak bereitet) eine Wärmeentbindung von + 12,2 cal. Neutralisirt man concentrirtes Wasserglas mit Salzsäure, so beobachtet man, da hierbei sogleich die Kieselgallerte ausfällt, die gleiche Wärmetönung. — Bei der Coagulation des frischen *Eiweifses* durch Essigsäure beobachteten Sie eine Temperaturerhöhung von 12,25 cal (Mittel aus 2 Versuchen); bei der des festen, im Handel vorkommenden, eine solche von 2,8 cal; das aufgequollene Eiweifs löste sich in Wasser unter Wärmeentbindung. Im Allgemeinen setzt sich also die Lösung eines *Colloïds* aus zwei Processen zusammen : 1) der Hydratation, die mit Wärmeentbindung, und 2) der eigentlichen Lösung, welche mit Wärmebindung verknüpft ist.

A. Winkelmann (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Diffusionsversuche auch die *Fettsäuren* sowie Fettalkohole der dort untersuchten Ester auf ihren *Diffusionscoëfficienten* K für Luft,

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 105 bis 134. — (2) JB. f. 1884, 138 bis 143.

Wasserstoff und Kohlensäure geprüft, sowie hieraus die *molekularen Weglängen* l multiplicirt mit 10^8 berechnet. Wie früher sollen im Nachstehenden die Resultate der Constanten (K) für a) Luft, b) Wasserstoff und c) Kohlensäure, bezogen auf 0° und 760 mm Druck (1), sowie die Producte $l \cdot 10^8$ in cm bei 0° und 760 mm Druck für die einzelnen Säuren resp. Alkohole gegeben werden : *Ameisensäure* K = a) 0,1315, b) 0,5131, c) 0,0879; $l \cdot 10^8$ = 403. *Essigsäure* K = a) 0,1065, b) 0,4244, c) 0,0717; $l \cdot 10^8$ = 307. *Propionsäure* K = a) 0,0818, b) 0,3261, c) 0,0576; $l \cdot 10^8$ = 216. *Buttersäure* K = a) 0,0528, b) 0,2012, c) 0,0372; $l \cdot 10^8$ = 116. *Isovaleriansäure* K = a) 0,0366, b) 0,1402, c) 0,0248; $l \cdot 10^8$ = 70,3. Bezüglich der angeführten Resultate ist zu bemerken, daſs für Ameisen- und Essigsäure und vielleicht noch Propionsäure die beobachteten mit den nach dem reciproken Werthe $1/l \cdot 10^{-4}$ berechneten Werthen leidlich gut übereinstimmten, während dieſs für die übrigen (Buttersäure und Isovaleriansäure) in keiner Weise der Fall war. – Für folgende *Alkohole* fanden sich folgende tabellarisch zusammengestellte Werthe :

Alkohole		Diffusionscoëfficient, bezogen auf 0° und 760 mm Druck			Mittlere Weglänge (l. 10^8) in cm bei 0° und 760 mm Druck	
				Mittel		Mittel
Methyl-	Luft	0,1354	0,1296	0,1325	381	361
	Wasserstoff	0,5028	0,4826	0,5001	400	
	Kohlensäure	0,0875	0,0884	0,0880	301	
Aethyl-	Luft	0,1013	0,0975	0,0994	269	259
	Wasserstoff	0,3879	0,3734	0,3806	271	
	Kohlensäure	0,0707	0,0679	0,0693	236	
Propyl-	Luft	0,0798	0,0809	0,0803	208	203
	Wasserstoff	0,3118	0,3187	0,3153	209	
	Kohlensäure	0,0581	0,0572	0,0577	192	
Isobutyl-	Luft	0,0683	0,0693	0,0688	173	168
	Wasserstoff	0,2734	0,2809	0,2771	176	
	Kohlensäure	0,0478	0,0488	0,0483	155	
Butyl-	Luft	—	—	0,0681	170	164
	Wasserstoff	—	—	0,2716	171	
	Kohlensäure	—	—	0,0476	151	

(1) NB. unter der Voraussetzung, daſs der Diffusionscoëfficient proportional dem Quadrate der absoluten Temperatur zunimmt.

Alkohole		Diffusionscoëfficient, bezogen auf 0° und 760 mm Druck			Mittlere Weglänge (l. 10^8) in cm bei 0° und 760 mm Druck	
Gährungs-Amyl-	Luft	—	—	0,0585	141	137
	Wasserstoff	—	—	0,2340	141	
	Kohlensäure	—	—	0,0419	130	
Amyl-	Luft	—	—	0,0589	142	139
	Wasserstoff	—	—	0,2351	142	
	Kohlensäure	—	—	0,0422	132	
Hexyl-	Luft	—	—	0,0499	115	111
	Wasserstoff	—	—	0,1998	115	
	Kohlensäure	—	—	0,0351	104	

Wie früher (1) bei den Estern, so zeigte es sich auch bei obigen Alkoholen, daſs die mittleren Weglängen, welche aus der Diffusion in Luft und Wasserstoff abgeleitet sind, durchweg gut übereinstimmen, während die mit Kohlensäure sich ergebenden Werthe meist erheblich kleiner sind. Die Weglängen nehmen ferner auch mit wachsendem Molekulargewicht ab, und da diese nach Ihm (2) umgekehrt proportional den Querschnitten der *Molekularsphäre* sind, so nehmen die letzteren durch jeden Zuwachs von CH_2 (wahrscheinlich um eine constante Gröſse) zu.

Lisser und Benecke (3) beschrieben einen *Diffusionsapparat.*

Thermochemische Untersuchungen.

L. Boltzmann (4) macht, zur Ausbildung möglichst mannigfaltiger Vorstellungen über das Verhalten der Gasmoleküle, den Versuch der Begründung einer *kinetischen Gastheorie* auf *anziehende Kräfte.*

E. Sarrau (5) behandelt in einer *thermodynamischen* Betrachtung die charakteristische Gleichung des *Kohlendioxyds.*

(1) JB. f. 1884, 142 f. — (2) Daselbst, 143. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 236. — (4) Ann. Phys. [2] **24**, 37 bis 44. — (5) Compt. rend. **101**, 1145 bis 1148.

J. Hood (1) hat im Anschlufs an frühere (2) Arbeiten Versuche bezüglich des Einflusses der *Temperatur* auf den Betrag der *chemischen Umsetzung* angestellt, und zwar an der Oxydation von *Ferrosulfat* durch *Kaliumchlorat* zwischen den Temperaturen 10 bis 32°. Innerhalb dieser engen Temperaturgrenzen wächst der Betrag der Oxydation über das Siebenfache. Hood stellt es durch Vergleichung der Versuchsergebnisse mit nach entwickelten Formeln berechneten Werthen als wahrscheinlich hin, dafs die Temperaturfunction von einer Exponentialform ist.

H. F. Wiebe (3) macht weitere (4) Mittheilungen über den Einflufs der Zusammensetzung des *Glases* auf die *Nachwirkungserscheinungen bei Thermometern*, nach thermometrischen Untersuchungen der kaiserlichen Normalaichungscommission in Gemeinschaft mit Abbe und Schott in Jena. Es ist die Herstellung einer Glassorte gelungen, welche sich leicht vor der Lampe verarbeiten läfst und den thermischen Nachwirkungen in viel geringerem Grade unterworfen ist, als das Glas der in den letzten Jahrzehnten in Deutschland hergestellten Thermometer und auch in merklich geringerem Grade als die in anderen Ländern zur Thermometerfabrikation zur Zeit benutzten Glassorten. Dieselbe hat die unter I nachstehende Zusammensetzung; die unter II und III aufgeführten Gläser lassen sich etwas weniger leicht vor der Lampe verarbeiten, verhalten sich aber in Betreff der thermischen Nachwirkungen ebenso günstig:

Jenenser Thermometerglas :

Bestandtheile	I.	II.	III.
Kieselsäure	67,5	69	52
Natron	14	14	0
Zinkoxyd	7	7	30
Kalk	7	7	0
Thonerde	2,5	1	0
Borsäure	2	2	9
Kali	0	0	9.

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 223 bis 328. — (2) Phil. Mag. [5] **6**, 371 bis 383; **8**, 121 bis 129; **13**, 419; JB. f. 1878, 16 bis 18; f. 1879, 21; f. 1882, 11. — (3) Berl. Acad. Ber. 1885, 1021 bis 1028. — (4) JB. f. 1883, 158.

Aus mitgetheilten Beobachtungen erhellt, dafs sich Thermometer aus „Jenenser Glas“ nicht nur hinsichtlich der vorübergehenden (periodischen) Depression, sondern auch bezüglich des langsamen (säcularen) Ansteigens des Eispunktes bedeutend günstiger verhalten, als die untersuchten Thüringer und besten englischen und französischen Thermometer und dafs dieselben auch den strengsten und weitest gehenden Anforderungen der Wissenschaft und Technik entsprechen.

O. T. Shermann (1) hat Versuche über die Verschiebung des Nullpunktes von *Thermometern* angestellt, welche von der Constitution des Glases der Kugel und von dem vorherigen Gebrauche der Thermometer abhängen und ihren Grund zu haben scheinen in einer theilweisen Trennung der krystallinischen Thermometerkugelbestandtheile von den amorphen.

J. W. Clark (2) bestimmt die *Wärmecapacität von Thermometern*, beziehungsweise des in das Calorimeterwasser eingesenkten Theils der Thermometer, indem Er zunächst das Volum V_1 des Quecksilbers berechnet aus dem Volum V des Thermometers, dem specifischen Gewicht S des Thermometers, dem specifischen Gewicht S_2 des Thermometer*glases* und dem specifischen Gewicht S_1 des Quecksilbers nach der Formel $V_1 = \frac{V(S-S_2)}{S_1-S_2}$. Das mittlere specifische Gewicht verschiedener Thermometerglassorten ist für Bleiglas 3,199 und für Natronglas 2,512. Ist die Glassorte des Thermometers nicht bekannt, so bringt man das obere äufserste Ende in die Reductionsflamme vor dem Löthrohr : Natronglas giebt eine gelbe Flamme, Bleiglas einen Rauch durch Reduction des Bleioxyds. Das Gesammtvolum des Thermometers erhält man aus seinem Gewicht in Luft und in Wasser, das Volum des eingesenkten Theils aus dem Gewichtsverlust beim Einsenken in Wasser bis zu der fraglichen Tiefe. Das letztere Volum vermindert um das Volum des Quecksilbers giebt das Volum des eingesenkten Glases. Diese Volume von Glas und von Quecksilber werden vermittelst der specifischen

(1) Sill. Am. J. **30**, 42 bis 45. — (2) Phil. Mag. [5] **20**, 48 bis 51.

Gewichte in Gewichtsmengen umgerechnet und mit den betreffenden specifischen Wärmen multiplicirt, welche für Thermometerglas nach Regnault 0,2 ist. Die Summe giebt die fragliche Wärmecapacität.

J. Murrie (1) bespricht die Einrichtung von *Thermometern* für hohe Temperaturen.

T. C. Mendenhall (2) beschreibt ein *Thermometer,* welches sich auf elektrischen Widerstand gründet.

A. Roiti (3) hat das *Elektrocalorimeter* mit dem Luftthermometer von Riefs verglichen.

L. Knudsen (4) beschreibt einen Apparat zur Herstellung *constanter Temperaturen,* bei welchem vor dem eigentlichen Thermoregulator ein Druckregulator angebracht ist, um die Druckänderungen in der Gasleitung auszugleichen.

Ad. Blümcke (5) beschreibt eine Verbesserung der *Flüssigkeits-Thermostaten,* welche die Aenderung der Temperatur um ein gröfseres Intervall (10 bis 15°) in einfachster Weise gestattet.

A. Fock (6) beschreibt dem Principe nach einen neuen *Thermoregulator* zur Herstellung hoher, sowohl beliebig constanter als auch beliebig gleichmäfsig variabeler Temperaturen.

Ein Ungenannter (7) beschreibt einen neuen *Temperaturregulator.*

W. Ramsay und S. Young (8) empfehlen zur *Herstellung constanter Temperaturen* die *Dämpfe* einiger Flüssigkeiten, welche man je nach Bedarf *bei verschiedenen Drucken sieden* läfst. Solche nur mäfsig theuere, leicht rein zu erhaltende, beständige Flüssigkeiten sind Schwefelkohlenstoff, Aethylalkohol, *Chlorbenzol*, *Brombenzol*, *Anilin*, *Methylsalicylat*, *Bromnaphtalin*,

(1) Chem. Ind. Soc. **4**, 655. — (2) Sill. Am. J. **30**, 114 bis 116. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 798 bis 799, aus N. Cim. 1885, [3] **18**, 5 bis 12. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 695 bis 696. — (5) Ann. Phys. [2] **25**, 419 bis 420. — (6) Ber. 1885, 1124 bis 1126, mit Abbildung. — (7) Ann. Phys. Beibl. **9**, 193 bis 194, aus La Nature 1884, **12**, 318. — (8) Chem. Soc. J. 1885, **47**, 640 bis 657, mit Abbildung.

Quecksilber. Für Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Quecksilber sind die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen schon von Regnault bestimmt worden. Für die anderen haben Ramsay und Young die Temperaturen des Dampfs der bei verschiedenen Drucken siedenden Flüssigkeit sorgfältig bestimmt und dann in einer Tabelle die Dampfdrucke für jeden Temperaturgrad zwischen 0° und 360° zusammengestellt. Hiernach ergiebt sich leicht, welche dieser Flüssigkeiten und welchen Druck man zu wählen hat zur Darstellung einer gewissen constanten Temperatur. Nachdem aber W. Ramsay und S. Young sich nachträglich von der Ungenauigkeit der Regnault'schen Quecksilberdampfdrucke überzeugt hatten, haben Dieselben (1) die das Quecksilber betreffende Tabelle durch eine auf eigene Dampfspannungsmessungen gegründete ersetzt.

Ad. Blümcke (2) schlägt zur Bestimmung der beim Remsen'schen *Eiscalorimeter* geschmolzenen Eismenge vor, die durch den Versuch geschmolzene Eismenge durch Wägung der aufgesogenen Quecksilbermenge, dagegen die infolge des freiwilligen Abschmelzens oder Weiterfrierens des Eiscylinders nöthige Berichtigung aus der Verschiebung des Quecksilbers in einem Scalenrohre zu ermitteln.

N. Hesehus (3) hebt die Vortheile der Verwendung von Luft statt Quecksilber in einem dem von Favre und Silbermann construirten Calorimeter ähnlichen Apparat hervor. Das bei diesem *Luftcalorimeter* anzuwendende Vergleichungsverfahren stellt die Verhältnisse der gesuchten specifischen Wärmen durch die Verschiebungen des Index am Instrumente dar.

D. Diakonow (4) schlägt zur *Bestimmung der Verbrennungswärme* organischer Körper, um die Bildung von Ruſs und von Producten der trockenen Destillation zu vermeiden,

(1) Siehe diesen JB. S. 152. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 159 bis 160, mit Abbildung. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 164, aus J. d. russ. chem.-phys. Ges. 1883, **15**, 10 bis 15. — (4) Ber. 1885, Ref. 606, aus Protok. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1885 (1), 283 bis 284.

vor, 0,7 g des aus gleichen Theilen von Glycerin und des zu untersuchenden Körpers bestehenden Gemenges in einem kleinen Porzellantiegel, auf dessen Boden sich reiner feiner Asbest befindet, in das Calorimeter zu bringen und mit Hilfe des elektrischen Stroms im Sauerstoffgas zu entzünden und zu verbrennen. Die Verbrennungswärme des Glycerins ist durch W. Louguinine (1) genau bekannt.

O. Pettersson (2) will die *Wärmemengen*, die bei irgendwelchen Vorgängen auftreten, bei constanter Temperatur, also ohne Thermometer *messen* und zwar gleich als Arbeit und beschreibt eine darauf hinzielende Vorrichtung für Wärmestrahlung.

H. F. Weber (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das *Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeiten* einigermaßen abgeschlossen und die Gesammtheit der Ergebnisse in gedrängter Kürze und tabellarisch geordnet vorgelegt. Derselbe behält sich vor, die Einzelheiten und die Handhabung der Methode, die Prüfung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse, die Widerlegung der Einwände von Lorberg (5) und von Graetz (6) in einer Reihe von Abhandlungen zu bringen. Sämmtliche gemessene Gröſsen beziehen sich auf Temperaturen zwischen 9 und 15°, dabei die Daten jeder einzelnen Flüssigkeit auf dieselbe Temperatur. In den nachstehenden Tabellen ist verzeichnet: ϱ die Dichte; ein relativer Werth für den mittleren Abstand benachbarter Flüssigkeitsmoleküle $\lambda : \sqrt[3]{\mu}$; die specifische Wärme c der Masseneinheit; die specifische Wärme der Einheit des Volums $\varrho \cdot c$; der absolute Werth der Wärmeleitungsfähigkeit k, zu dessen Ableitung die Einheiten: Gramm, Centimeter, Minute und 1° C. gebraucht wurden; die Gröſse des Ausdrucks

(1) JB. f. 1880, 124. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 411 bis 412. — (3) Berl. Acad. Ber. 1885, 809 bis 815. — (4) JB. f. 1879, 99 bis 102; Ann. Phys. [2] **10**, 103 bis 129, 304 bis 320, 472 bis 500. — (5) JB. f. 1881, 1098; Ann. Phys. [2] **14**, 291 bis 308, 426 bis 450. — (6) JB. f. 1883, 115; Ann. Phys. [2] **18**, 79 bis 94.

$\frac{k}{\varrho c} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$. Die Gröfse des relativen Werthes des mittleren Abstandes benachbarter Flüssigkeitsmoleküle wurde in folgender Weise gewonnen. Es wurde angenommen, dafs je ein Molekül der Flüssigkeit aus μ Molekülen des dampfförmigen Zustandes der flüssigen Substanz zusammengesetzt ist. Ist m die Masse je eines Moleküls der letzteren Kategorie, und bedeutet N die Anzahl der Moleküle des flüssigen Aggregatzustandes, welche im Volum 1 enthalten sind, so gilt die Gleichung $\varrho = N . \mu . m$. Nimmt man aufserdem an, es sei die Gröfse des Raumes, in welchem im Durchschnitt je ein Molekül des flüssigen Aggregatzustandes anzutreffen ist durch den Ausdruck λ^3 gegeben, so gilt die weitere Gleichung $1 = N . \lambda^3$. Daraus folgt dann $\lambda : \sqrt[3]{\mu} = \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$. Diefs ist der Werth, welcher als relativer Ausdruck des mittleren Abstandes benachbarter Flüssigkeitsmoleküle aufgeführt ist :

Flüssigkeit	Formel	ϱ	$\lambda : \sqrt[3]{\mu}$	c	$\varrho . c$	k	$\frac{k}{\varrho . c} \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$
			1. Substanzen verschiedener Natur :				
Wasser	H_2O	1,000	2,62	1,000	1,000	0,0816	0,214
Anilin	C_6H_7N	1,020	4,50	0,492	0,502	0,0245	0,213
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,251	4,19	0,610	0,763	0,0402	0,221
Aether	$C_4H_{10}O$	0,725	4,68	0,525	0,381	0,0182	0,223
			2. Alkohole :				
Methylalkohol	CH_4O	0,804	3,41	0,605	0,486	0,0297	0,209
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,798	3,86	0,584	0,466	0,0254	0,210
Propylalkohol	C_3H_8O	0,803	4,21	0,558	0,448	0,0224	0,211
Butylalkohol (Iso-) . .	$C_4H_{10}O$	0,806	4,51	0,561	0,452	0,0204	0,204
Amylalkohol(Gährungs-)	$C_5H_{12}O$	0,824	4,74	0,546	0,450	0,0197	0,208
			3. Fette Säuren :				
Ameisensäure	CH_2O_2	1,220	3,35	0,511	0,623	0,0389	0,209
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,061	3,84	0,496	0,526	0,0283	0,207
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	1,001	4,20	0,473	0,473	0,0234	0,208
Buttersäure, normale .	$C_4H_8O_2$	0,960	4,49	0,472	0,457	0,0216	0,212
Isobuttersäure		0,958	4,51	0,460	0,441	0,0204	0,209
Valeriansäure, normale .	$C_5H_{10}O_2$	0,948	4,76	0,470	0,445	0,0195	0,209
Isovaleriansäure . . .		0,940	4,77	0,454	0,427	0,0187	0,209
Isocapronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	0,935	4,98	0,455	0,425	0,0179	0,210

Flüssigkeit	Formel	ϱ	$\lambda : \sqrt[3]{\mu}$	c	$\varrho . c$	k	$\frac{k}{\varrho . c} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$
4. Isomere Ester :							
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,942	4,28	0,498	0,469	0,0231	0,211
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	0,934	4,29	0,497	0,464	0,0227	0,210
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	0,914	4,58	0,479	0,438	0,0209	0,218
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	0,887	4,63	0,526	0,466	0,0214	0,212
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,899	4,84	0,475	0,427	0,0196	0,222
Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	0,914	4,81	0,480	0,439	0,0201	0,220
Aethylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0,894	5,06	0,477	0,426	0,0191	0,226
Methylvalerat	$C_6H_{12}O_2$	0,897	5,06	0,482	0,432	0,0189	0,221
Aethylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	0,880	5,29	0,500	0,440	0,0184	0,221
Amylacetat	$C_7H_{14}O_2$	0,877	5,29	0,496	0,435	0,0181	0,220
5. Chloride :							
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	1,117	4,65	0,339	0,379	0,0181	0,222
Chloroform	$CHCl_3$	1,511	4,28	0,227	0,343	0,0173	0,216
Chlorkohlenstoff	CCl_4	1,612	4,57	0,202	0,325	0,0151	0,212
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,902	4,43	0,395	0,356	0,0170	0,212
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	0,884	4,71	0,431	0,381	0,0167	0,206
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	0,876	4,95	0,445	0,390	0,0170	0,216
6. Bromide :							
Brombenzol	C_6H_5Br	1,504	4,70	0,239	0,359	0,0159	0,207
Aethylbromid	C_2H_5Br	1,453	4,22	0,210	0,305	0,0148	0,205
Propylbromid	C_3H_7Br	1,336	4,49	0,258	0,344	0,0154	0,201
Isobutylbromid	C_4H_9Br	1,221	4,82	0,323	0,394	0,0167	0,204
Amylbromid	$C_5H_{11}Br$	1,218	4,99	0,286	0,348	0,0142	0,204
7. Jodide :							
Aethyljodid	C_2H_5J	1,931	4,32	0,158	0,305	0,0133	0,188
Propyljodid	C_3H_7J	1,760	4,59	0,182	0,320	0,0132	0,190
Isobutyljodid	C_4H_9J	1,622	4,84	0,201	0,326	0,0125	0,186
Amyljodid	$C_5H_{11}J$	1,489	5,06	0,222	0,330	0,0122	0,187
8. Kohlenwasserstoffe :							
Benzol	C_6H_6	0,887	4,44	0,418	0,371	0,0200	0,239
Toluol	C_7H_8	0,871	4,72	0,419	0,365	0,0184	0,238
Cymol	$C_{10}H_{14}$	0,871	5,36	0,437	0,381	0,0163	0,229
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	0,870	5,39	0,430	0,374	0,0156	0,225
9. Sulfide :							
Schwefelsäure	H_2SO_4	1,831	3,77	0,348	0,637	0,0459	0,271
Schwefelkohlenstoff	CS_2	1,276	3,90	0,239	0,305	0,0206	0,263
Senföl	C_4H_5NS	1,017	4,60	0,392	0,399	0,0229	0,264
Aethylsulfid	$C_4H_{10}S$	0,826	4,78	0,433	0,357	0,0197	0,264

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daſs die Gröſse $\frac{k}{\varrho c} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$ für alle Flüssigkeiten ähnlichen Charakters den gleichen Werth

hat. Der Mittelwerth, welchen ferner die Gruppen (2) bis (7) für diese Gröſse liefern, ist 0,210. Dieser Mittelwerth liegt in nächster Nähe derjenigen Werthe, welche die vier unter sich so verschiedenartigen Flüssigkeiten der Gruppe (1) : Wasser, Anilin, Glycerin und Aether, für diese Gröſse liefern. Hiernach scheine mit groſser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden zu dürfen, daſs in allen diesen 46 Flüssigkeiten der ersten 6 Gruppen gleichviel Moleküle des dampfförmigen Aggregatzustandes zu einem Flüssigkeitsmolekül vereinigt sind und daſs mithin für alle diese Flüssigkeiten die Gröſse der *Wärmeleitungsfähigkeit* als direct proportional der *specifischen Wärme* der Einheit des Volums und als umgekehrt proportional der mittleren Distanz benachbarter Moleküle angesehen werden darf : $k = \frac{\varrho \cdot c}{\lambda}$ $(0{,}210\sqrt[3]{\mu})$. Auffallend anders ist das Verhalten der vier untersuchten Schwefelverbindungen. Doch zeigt sich auch hier, entsprechend dem Verhalten der Chloride, Bromide, Jodide, daſs die Anwesenheit eines Schwefelatoms genügt, um den Werth $\frac{k}{\varrho \cdot c} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$ in allen vier Flüssigkeiten, trotz ihrer sonst so auſserordentlich verschiedenen physikalischen Eigenschaften, fast genau gleich groſs zu machen. Würde man annehmen, daſs in diesen untersuchten flüssigen Schwefelverbindungen ein Molekül nur die Hälfte der Anzahl μ Moleküle des dampfförmigen Zustandes enthält, welche in den übrigen 46 Flüssigkeiten zu einem Molekül vereinigt wird, so würde auch für diese Sulfide die Beziehung gelten : $k = \frac{\varrho \cdot c}{\lambda} \cdot (0{,}210\sqrt[3]{\mu})$, da ja $\frac{0{,}265}{\sqrt[3]{2}}$ nahezu 0,210 ist; es würde dann der Proportionalitätsfactor in dem Ausdrucke für k für alle Flüssigkeiten denselben Werth haben. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen Weber einen sicheren Ausgangspunkt zu liefern für die noch zu entwickelnde kinetische Theorie des tropfbarflüssigen Aggregatzustandes.

L. Graetz (1) hat Seine (2) Beobachtungen über die *Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten* fortgesetzt unter Verbesserung des Verfahrens. Dabei zeigte sich der Ausspruch von H. F. Weber (3) bestätigt, dafs die Temperaturleitungsfähigkeit $a^2 = \frac{k}{\varrho c}$ der verschiedenartigsten Flüssigkeiten nur innerhalb verhältnifsmäfsig kleiner Grenzen schwankt, dafs insbesondere gar kein Zusammenhang zwischen der Leitungsfähigkeit und der Reibung von Flüssigkeiten zu erkennen ist. — In der nachfolgenden Tabelle sind für die untersuchten Flüssigkeiten die gefundenen Zahlen der Wärmeleitungsfähigkeit k und der Temperaturleitungsfähigkeit a^2 zusammengestellt. Dieselben beziehen sich auf die Temperatur 13° und haben als Einheiten Centimeter, Gramm, Minute. Für die Berechnung $k = a^2 \varrho c$ wurden die beigeschriebenen Dichten ϱ und specifischen Wärmen c benutzt. Die untersuchten Flüssigkeiten ergaben eine Zunahme der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur zwischen 0,5 und 1 Proc. für jeden Grad :

Flüssigkeit	ϱ	c	k	a^2
$KClO_3$-lösung	1,025	0,98	0,0695	0,0692
NaCl-lösung	1,153	0,82	0,0671	0,0714
Glycerin	1,205	0,605	0,0382	0,0523
Alkohol	0,8204	0,602	0,0327	0,0661
Aether	0,729	0,53	0,0227	0,0575
Petroleum	0,787	0,5	0,0213	0,0534
Terpentinöl	0,867	0,43	0,0195	0,0506
Schwefelkohlenstoff			0,0160	0,0529

Aug. Schleiermacher (4) hat Beobachtungen über die Abhängigkeit der *Wärmestrahlung* von der Temperatur angestellt, aus welchen Er schliefsen zu müssen glaubt, dafs die Wärmestrahlung von *Platin* und von *Kupferoxyd* in stärkerem Mafs mit der Temperatur wächst als es das Stefan'sche (5) Gesetz

(1) Ann. Phys. [2] **25**, 337 bis 357. — (2) JB. f. 1883, 115. — (3) JB. f. 1879, 101; Ann. Phys. 1880, **10**, 316. — (4) Ann. Phys. [2] **26**, 287 bis 308. — (5) JB. f. 1879, 104; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **79**, 391 bis 428.

verlangt. Es sei demnach zu vermuthen, dafs auch andere Körper Abweichungen von diesem Gesetze zeigen werden.

J. T. Bottomley (1) macht Mittheilungen über *Wärmeverlust durch Strahlung* und Convection, abhängig von den Dimensionen des sich abkühlenden Körpers, und über die Abhühlung im Vacuum.

K. Angström (2) hat eine Arbeit veröffentlicht über die *Diffusion der strahlenden Wärme* von ebenen Flächen, aus welcher Er schliefst, dafs die Vertheilung der Diffusion wesentlich von der Reflexions- und Absorptionsfähigkeit der diffundirenden Substanz unabhängig und nur von dem Gesetze, nach dem die Reflexion vor sich geht, und von der Gröfse, Form und Gruppirung der diffundirenden Theile abhängig ist. Die Gröfse der Diffusion hängt dagegen von allen hier erwähnten Umständen ab.

L. Godard (3) hat eine Arbeit über *Diffusion der Wärme* mitgetheilt, wonach das von de la Provostage und P. Desains (4) aufgestellte Gesetz des Cosinus der Neigung auch für alle matten Substanzen gilt, wenn die diffundirende Platte eine gewisse Dicke hat, deren untere Grenze gefunden wird für *Bleiweifs* zu 0,346 mm; für *Zinnober* zu 0,173 mm; für *Chromgelb* zu 0,165 mm; für Thenard'sches *Blau* zu 0,163 mm.

W. G. Levison (5) kommt in einer Abhandlung über die *Temperatur des Leuchtens* und deren Bedeutung für die Physik der Sonne nach aufgeführten Thatsachen zu dem Schlufs, dafs Silicate, Borate, Phosphate und ähnliche hyaline Verbindungen bei sehr hoher Temperatur zwar nicht absolut nichtleuchtend sind, aber dafs eine Substanz, welche durchsichtig bleibt, weitaus weniger leuchtet bei einer hohen Temperatur als eine, welche opak wird.

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 786 bis 787, aus Rep. Brit. Assoc. 1884, 623 bis 625. Montreal. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 253 bis 287. — (3) Compt. rend. **101**, 1260 bis 1262. — (4) Ann. chim. phys. [3] **34**; JB. f. 1847 und 1848, 119. — (5) N. Y. Acad. Ann. 1885, **3**, 221 bis 227.

A. Violi (1) giebt in mathematischer Form theoretische Entwickelungen der Beziehungen einiger Eigenschaften der *Gase* zu ihrem Verhältniſs der *specifischen Wärmen*.

O. Ehrhardt (2) hat eine Vorarbeit einer gröſseren Untersuchung über die Bestimmung der *specifischen Wärme* und der *Schmelzwärme* bei *hohen Temperaturen* mitgetheilt. Derselbe beschreibt zunächst die benutzten *Apparate*, welche in jedem mit Leuchtgas versehenen Raume zum Experimentiren aufgestellt werden können, eine auſserordentlich bequeme Temperaturbestimmung gestatten ohne Gefährdung des Thermometers und für die Bestimmungen eine Genauigkeitsgrenze von 1 bis 2 Proc. ergeben. Dann beschreibt Derselbe die Ausführung der Einzelbeobachtungen, welche die nachstehenden Hauptergebnisse lieferten : Innerhalb des Temperaturgebietes von 0^0 bis etwa 60^0 vor dem Schmelzpunkt ist die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit der Substanz zur Erwärmung von 0^0 auf T^0 aufnimmt, für *Chlorsilber* und *Chlorblei* nahe, für *Bromblei* und *Jodblei* genau der Temperatur T proportional, und die wahre specifische Wärme im gleichen Temperaturgebiet nahe, resp. völlig constant. Von dem bezeichneten Temperaturpunkt an, der von der Art der Substanz und der Lage des Schmelzpunktes abzuhängen scheint, wachsen die Wärmemengen und die wahren specifischen Wärmen von Jod- und Bromblei, höchst wahrscheinlich auch von Chlorsilber und Chlorblei in stärkerem Maſse als T nach einem jedenfalls nicht sehr einfachen Gesetze, und zwar um so rascher, je näher T dem Schmelzpunkte der betreffenden Substanz liegt, sodaſs die wahre specifische Wärme von Bromblei und Jodblei in jenem Temperaturintervall auf den fünf- resp. achtfachen Betrag anwächst. Daher wird die eigentliche latente Schmelzwärme eines Stoffes diesem nicht an einem bestimmten Temperaturpunkt zur Schmelzung zugeführt, sondern vertheilt sich auf ein gröſseres Temperaturintervall, innerhalb dessen die mittlere specifische Wärme des Stoffes im starren

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 26 bis 29, aus N. Cim. 1884, [3] **14**, 183 bis 184 und 207 bis 214. — (2) Ann. Phys. [2] **24**, 215 bis 258, mit Abbildungen.

Zustande offenbar stetig in denjenigen Werth übergeht, den die mittlere specifische Wärme des Stoffes im flüssigen Zustande unmittelbar über dem Schmelzpunkte hat. Es folgt daraus, daſs der Begriff der latenten Schmelzwärme bei diesen Stoffen, und vermuthlich auch bei anderen, ein relativer ist und stets die Angabe erfordert, welcher Zahlenwerth als specifische Wärme des Stoffes im starren Zustande vorausgesetzt ist; man müſste denn übereinkommen, als solche stets den höchsten Werth aus dem Temperaturbereich anzunehmen, in welchem die wahre specifische Wärme constant ist, wie dieſs bei den untersuchten Bleisalzen geschah :

Specifische Wärmen und Schmelzwärmen :

Untersuchte Substanz	Mittlere spec. Wärme		Schmelzpunkt	Schmelzwärme
	vor dem Erweichen	oberhalb des Schmp.		
Chlorsilber	0,0980	—	etwa 490	—
Chlorblei	0,0710	0,1035	485	20,90
Bromblei	0,0534	—	490	12,34
Jodblei	0,0430	0,0645	375	11,50

F. Stohmann und H. Wilsing (1) haben die *specifische Wärme* und die *Schmelzwärme* der *Myristinsäure* und der *Laurinsäure* bestimmt mit dem nach Schüller- und Wartha (2) abgeänderten Bunsen'sche (3) Eiscalorimeter. Die Angaben beziehen sich auf die Bunsen'sche Calorie, deren Quecksilberwerth 15,41 mg ist. Nach C. von Than (4) werden 15,2875 mg Quecksilber vom Eiscalorimeter eingesogen bei Einführung jener Wärmemenge, welche von 1 g Wasser von 15° bei der Abkühlung um 1° abgegeben wird. Daher sind die Bunsen'schen Calorien mit $\frac{15,41}{15,28725}$ zu multipliciren um gewöhnliche Calorien zu erhalten, was für nachfolgende Zusammenstellungen geschehen ist :

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 80 bis 93. — (2) JB. f. 1875, 50. — (3) JB. f. 1870, 80; f. 1871, 64. — (4) JB. f. 1881, 1077.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2 = 200$:

	Bunsen's cal	Gewöhnl. cal
Specifische Wärme der festen Säure	0,453	0,457
„ „ „ flüssigen „	0,5246	0,5288
Molekularwärme „ „ „	104,92	105,76
Schmelzwärme von 1 g	43,34	43,69
„ „ 1 Grammmolekül	8668	8738

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2 = 228$:

	Bunsen's cal	Gewöhnl. cal
Specifische Wärme der festen Säure	0,444	0,448
„ „ „ flüssigen „	0,5392	0,5435
Molekularwärme „ „ „	122,94	123,92
Schmelzwärme von 1 g	47,10	47,48
„ „ 1 Grammmolekül	10739	10825

Wärmeverlust von 1 g : *Laurinsäure*

Beim Erkalten von 99,3° bis 0°	92,96
„ „ „ 46° „ 0°	64,77
„ „ „ 12° „ 0°	5,48

Myristinsäure

„ „ „ 100° „ 0°	96,69
„ „ „ 55,6° „ 0°	72,56
„ „ „ 45,7° „ 0°	25,38
„ „ „ 34,9° „ 0°	17,14
„ „ „ 10,2° „ 0°	4,57.

A. Battelli und M. Martinetti (1) haben die *specifische Wärme von Gemischen* verschiedener organischer Körper, wie Naphtalin-Paraffin, Diphenylamin-Nitronaphtalin, Naphtalin-Naphtylamin u. a. m. im festen und im flüssigen Zustande als die mittlere der Componenten gefunden, wie dieſs auch bei den Legirungen der Fall ist. Die *Schmelzwärmen* bleiben hinter den berechneten zurück. Geht man von derjenigen des einen Componenten aus, so sinken sie zunächst, bei zunehmender Menge des anderen Componenten, erreichen ein Minimum und erheben sich wieder, bis sie sich derjenigen der zweiten Substanz nähern.

G. P. Grimaldi (2) hat über die *Wämeausdehnung von Flüssigkeiten* die mit *Aether* angestellten Versuche mitgetheilt, deren Ergebnisse die nachstehende Tabelle enthält :

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 693, aus Atti d. Acc. d. Lincei Rndct. 1885, 621 bis 627. — (2) Gazz. chim. ital. **15**, 517 bis 526.

Temperatur	*Ausdehnung* beim Druck von				Ausdehnungscoëfficient beim Druck von			Zusammendrückungs-Coëfficient	$\frac{dp}{dt}$ beim Druck von		
	1 m	9 m	17 m	25 m	9 m	17 m	25 m		9 m	17 m	25 m
0°	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,001520	0,001475	0,001449	0,000207	7,34	7,13	7,00
10	0,01575	0,01538	0,01500	0,01475	0,001556	0,001533	0,001502	332			
20	0,03160	0,03113	0,03056	0,03010	0,001613	0,001600	0,001567	258	6,25	6,25	6,07
30	0,04850	0,04775	0,04698	0,04610	0,001690	0,001676	0,001644	286			
40		0,06505	0,06405	0,06302	0,001805	0,001780	0,001753	316	5,71	5,66	5,54
50		0,08413	0,08287	0,08150	0,001990	0,001959	0,001916	356			
60		0,10475	0,10310	0,10125	0,002141	0,002087	0,002032	407	5,26	5,13	4,99
70		0,12687	0,12150	0,12207	0,002278	0,002195	0,002140	462			
80		0,15035	0,14733	0,14433	0,002431	0,002369	0,002319	517	4,70	4,58	4,48
90		0,17562	1,17200	0,16865	0,002603	0,002546	0,002493	574			
100		0,20250	0,19833	0,19425	0,002794	0,002743	0,002679	632	4,42	4,34	4,24

Forchheimer (1) hat bei *Eisen, Stahl, Kupfer, Messing* einen innigen Zusammenhang zwischen *Erwärmung und Dehnung* der Art gefunden, daſs bei jedem Probestück anfangs eine Abkühlung und bei zunehmender Last eine Erwärmung eintritt.

A. Nadeschdin (2) hat folgende *specifische Wärmen von Flüssigkeiten* nach dem Verfahren von Wüllner bestimmt und erörtert Seine Anschauungen über die Beziehungen derselben zu anderen physikalischen Eigenschaften wie der Verdampfungswärme, der Siedetemperatur, dem kritischem Druck, der Zahl der Gasmoleküle in einem flüssigen Moleküle (3) :

Substanz	Wärme-capacität	Zahl der Beob.	Temperaturgrenzen	Siede-punkt	Barom.
Aethyläther	0,5267	4	— 19,5° bis 10,7°	34,9	758
Aethylalkohol	0,5452	4	— 20,5 „ 15,2	78,2	754
Propylalkohol	0,5186	4	— 20,7 „ 11,5	96,5	748
Isopropylalkohol	0,5286	4	— 20,3 „ 14,2	83,0	752
Isobutylalkohol	0,5078	4	— 20,66 „ 10,25	106,5	750
„	0,6092	2	68,7 „ 15,8	„	„
„	0,6192	2	74,6 „ 16,9	„	„
„	0,6675	4	97,54 „ 18,5	„	„
Isoamylalkohol	0,4985	4	— 20,8 „ 14,2	130,28	754
„	0,5946	2	57,8 „ 15,7	129,55	733,1
„	0,5992	2	59,6 „ 14,9	„	„
„	0,6455	4	96,4 „ 17,0	„	„
Ameisens. Aethyl	0,4562	4	— 18,0 „ 14,0	54,5	760
„	0,4850	4	11 „ 45	54,4	„
Isoamylen	0,4970	3	— 20,6 „ 14,4	35	757
Schweflige Säure	0,3178	4	— 20,6 „ 9,8	— 10	757
Diäthylamin	0,518	4	20 „ 25	58	762

Ad. Blümcke (4) hat die *specifische Wärme stark concentrirter Natronlaugen* zwischen 0 und 98° untersucht nach dem früher von Ihm (5) angegebenen Verfahren, wobei im vorliegenden Falle zum Einschlieſsen neben den Glashüllen auch Eisenfläschchen angewandt wurden. Er beansprucht keine besonders

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 374 bis 375. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 109 bis 110, aus Rep. der Phys. 1884, **20**, 441 bis 455. — (3) Vgl. auch JB. f. 1884, 134. — (4) Ann. Phys. [2] **25**, 417 bis 419. — (5) JB. f. 1884, 174; siehe auch diesen JB. S. 132.

grofse Genauigkeit, welche auch durch den Umstand benachtheiligt wird, dafs das Glas und ganz besonders das Eisen von den Lösungen angegriffen werden. Derselbe erhielt folgende Mittelwerthe: für 53 procentige Lösungen 0,81; für 61 procentige 0,85; für 73 procentige 0,96; für 90 procentige 0,82; für 100 procentige 0,78. Nimmt man die von Thomsen (1) und Hammert (2) für schwach concentrirte Natronlaugen gefundenen Werthe zu Hilfe, welche sich freilich auf andere Temperaturintervalle beziehen, so sinkt die specifische Wärme mit zunehmender Concentration bis ungefähr zu einem Gehalt von 50 Proc. Aetznatron, steigt hierauf bis zu einem in der Nähe von 75 Proc. liegenden Maximum um darauf wieder zu fallen. Das Eintreten des Maximums erklärt sich durch ein Auskrystallisiren bei den stärker concentrirten Lösungen; es waren nämlich bei der Erwärmung auf 98° die Lösungen von 53 Proc., 61 Proc. und 73 Proc. flüssig, dagegen die von 90 Proc. nicht. Die Bestimmungen erfolgten in Rücksicht auf die Theorie der Vorgänge bei den Honigmann'schen Natronkesseln und weil die früheren Ergebnisse von Guthermuth (3) schwankend sind.

L. Arons (4) hat die *Verdünnungswärme und Wärmecapacität von Salzlösungen* einer theoretischen und rechnenden Betrachtung unterzogen.

Ad. Blümcke (5) hat die Abhängigkeit der *specifischen Wärme* einiger *Wasser-Aethylalkohol-Gemische* von der *Temperatur* untersucht mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters fast genau in der früher von Ihm (6) angegebenen Zusammenstellung. In folgender Tabelle sind die Mittelwerthe der einzelnen Versuchsdaten angegeben. Es bedeutet p den Procentgehalt der Mischung an Alkohol, n die Anzahl der Moleküle Wasser, die auf ein Molekül Alkohol kommen. Der Gang der Wärmecapacitäten

(1) JB. f. 1870, 98; Ann. Phys. 1871, **142**, 368. — (2) JB. f. 1880, 94; Compt. rend. **90**, 694. — (3) Zeitschr. des Vereins deutsch. Ingenieure 1884, **28**, 93. — (4) Ann. Phys. [2] **25**, 408 bis 416. — (5) Ann. Phys. [2] **25**, 154 bis 165. — (6) JB. f. 1884, 174.

ist innerhalb sämmtlicher Temperaturintervalle im Grofsen und Ganzen derselbe : ein anfängliches Steigen bis zu einem Maximum, welches bei p = 15 bis p = 20 eintritt, dann wieder ein Sinken, also gerade so, wie es von allen übrigen Beobachtern (1) auch gefunden wurde :

Specifische Wärme von Wasser-Aethylalkohol-Gemischen :

p	n	C_{0-15}	C_{0-30}	C_{0-45}	C_{0-54}	C_{0-98}
0	∞	1,022	1,012	1,009	1,011	1,013
1,4	180	1,034	1,019	—	1,020	—
5,5	43,9	1,066	1,037	—	1,042	—
11,4	19,9	—	—	1,055	—	1,089
14,9	14,6	1,116	1,069	—	1,071	—
20,1	10,2	1,107	1,070	—	1,071	—
20,8	9,7	—	—	1,065	—	1,102
24,8	7,7	—	—	1,054	—	1,086
28,3	6,5	—	—	1,038	—	1,072
29,6	6,1	1,057	1,036	1,036	1,042	—
47,5	2,9	0,940	0,922	0,920	0,954	0,964
78,6	0,7	0,717	0,718	0,725	0,758	0,792
99,3	0,0	0,569	0,579	0,595	0,630	0,683.

Ein directes Vergleichen dieser Zahlen mit denen anderer Beobachter sei wegen der Verschiedenheit der Temperaturgrenzen nicht möglich.

Battelli und Palazzo (2) haben die *Volumänderung* organischer Substanzen *beim Schmelzen* bestimmt. Aus den nachstehenden Versuchswerthen, wie aus denen von Kopp und Spring, geht hervor, dafs die Körper mit bestimmter chemischer Constitution beim Schmelzen eine schnelle, fast plötzliche und ziemlich grofse Volumänderung erfahren. Δ ist die Differenz zwischen dem Volumen im festen und flüssigen Zustand, angegeben in ccm auf 1 g, wie sie aus der Curve entnommen werden kann.

(1) Dupré und Page, JB. f. 1869, 95; J. H. Schüller, JB. f. 1870 90. — (2) Ann. Phys. Beibl. 9, 730 bis 732; aus R. Acc. dei Lincei 1885, 1, 1 bis 20.

Paraffin, Schmelzpunkt 52,4° :

t	v_t	t	v_t
20,76°	1,1035	20,40°	1,1028
25,29	1,1071	23,20	1,1065
29,89	1,1199	28,07	1,1145
35,18	1,1400	32,10	1,1351
39,59	1,1484	42,20	1,1491
44,39	1,1531	44,42	1,1546
47,02	1,1584	47,57	1,1642
48,68	1,1740	49,38	1,1790
50,89	1,2085	50,88	1,2017
52,74	1,2804	51,60	1,2271
54,41	1,2819	52,67	1,2799
		54,55	1,2823
		57,45	1,2851

$\Delta = 0{,}028.$

Spermaceti, Schmelzpunkt 43,9° :

t	v_t	t	v_t
17,46°	1,0564	16,00°	1,0535
27,30	1,0661	23,45	1,0631
32,57	1,0806	29,22	1,0697
37,52	1,1021	35,08	1,0921
40,55	1,1230	37,80	1,1044
42,86	1,1604	41,08	1,1276
44,40	1,1876	42,82	1,1509
48,66	1,1909	44,23	1,1874
49,98	1,1923	46,72	1,1992.
52,97	1,1952		
54,08	1,1968		

Naphtalin, Schmelzpunkt 79,8° :

t	v_t	t	v_t
65,25°	0,86576	21,40°	0,85187
69,97	0,86821	30,92	0,85415
74,87	0,87127	37,41	0,85593
77,27	0,87688	45,27	0,85849
78,65	0,88713	51,33	0,86043
80,00	1,0215	58,12	0,86261
		63,75	0,86488
79,90	1,0212	68,36	0,86711
83,20	1,0231	71,47	0,86911
87,40	1,0265	74,12	0,87130
		77,87	0,88264

$\Delta = 0{,}1225.$

Mononitronaphtalin, Schmelzpunkt 55,1° :

t	v_t	t	v_t
22,17°	0,73199	23,25°	0,73368
30,44	0,73321	32,00	0,73519
40,90	0,73551	42,42	0,73733
46,68	0,73698	48,23	0,73881
50,49	0,73798	51,61	0,74053
52,44	0,73887	54,93	0,75001
54,44	0,74346	55,48	0,81641
26,51	0,73100	57,98	0,81774
34,57	0,73238	60,18	0,81874
41,92	0,73395	61,88	0,81951
48,39	0,73591		
52,44	0,73724	$\Delta = 0,063.$	
54,44	0,74610		
56,09	0,81621		
58,38	0,81695		
61,03	0,81827		

Diphenylamin Schmelzpunkt 50,9°		*Naphtylamin* Schmelzpunkt 43,2°		*p-Toluidin* Schmelzpunkt 38,9°	
t	v_t	t	v_t	t	v_t
21,56°	0,86951	18,86°	0,84941	16,44°	0,92793
31,31	0,87198	29,25	0,85513	26,18	0,93082
40,77	0,87470	34,57	0,86182	30,34	0,93282
45,84	0,88282	37,77	0,86838	33,84	0,93503
48,50	0,89717	40,83	0,87865	35,70	0,93746
50,30	0,91141	42,46	0,88694	38,20	0,95299
51,35	0,93906	43,77	0,90369	39,60	1,0235
53,15	0,94029	46,79	0,90580	43,02	1,0260
54,70	0,94134	49,14	0,90750	46,67	1,0282
$\Delta = 0,015$		$\Delta = 0,007$		50,23	1,0305
				$\Delta = 0,057.$	

L. Palazzo und A. Battelli (1) haben das *Schmelzen von Mischungen* von je zwei nicht metallischen *Verbindungen* untersucht : wie Naphtalin-Paraffin, Naphtalin-Stearin, Naphtalin-Spermaceti, Naphtalin-Nitronaphtalin, Stearin-Paraffin, Paraffin-

(1) Ann. Phys. Beibl. **8**, 812 bis 814, aus Atti della R. Acc. di Torino 1884, **19**, 17.

Spermaceti. 1) Die aus zwei Componenten bestehenden Mischungen organischer Körper besitzen im Allgemeinen zwei verschiedene Schmelztemperaturen, von denen die eine mit der Zusammensetzung sich ändert, während die andere in einigen Fällen ganz, in anderen nahezu constant ist. 2) Je geringer die Substanzmenge mit höherem Schmelzpunkte ist, um so tiefer liegt der erste Schmelzpunkt. 3) Derselbe ist stets tiefer als derjenige der schwerer schmelzenden Substanz oft auch tiefer als derjenige eines jeden der beiden Körper. Diese Regeln sind um so vollkommener erfüllt, je mehr die gemischten Körper chemisch bestimmt sind. In einzelnen Fällen fand beim ersten Schmelzpunkt ein plötzliches Anhalten des Sinkens des Thermometers statt, in anderen nur ein langsameres Sinken desselben. In diesem Falle wurde die Erklärung von E. Wiedemann angerufen, wonach der Ueberschufs des einen Körpers in einer Art Legirung der beiden anderen gelöst ist und sich allmählich ausscheidet.

A. Battelli und M. Martinetti (1) haben das *Schmelzen* noch weiterer *Mischungen* untersucht, wie Diphenylamin-Paraffin, Nitronaphtalin-Diphenylamin, Monobromcampher-Stearin, Naphtalin - Naphtylamin, Paratoluidin - Naphtalin, Naphtalin - Monobromcampher. Die Ergebnisse bestätigten die früher (2) erhaltenen. Bei unverhältnifsmäfsig grofser Menge des einen Bestandtheils zeigte sich ein leichtes Absinken des zweiten Schmelzpunktes, der nach und nach immer weniger deutlich hervortritt. Natürlich verschwindet er nicht, nur ist die frei werdende Wärme bei der grofsen Masse an Substanz nicht mehr im Stande, das Abfallen der Temperatur merklich zu beeinflussen. Auch mit den früher untersuchten Gemischen wurden Messungen vorgenommen, indem man bis zu gröfseren Mengen der einen Substanz vorging. Es zeigte sich, dafs der erste Schmelzpunkt von der Schmelztemperatur der anfangs im Ueberschufs vorhandenen Substanz bis zum zweiten Schmelzpunkt des

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 622 bis 625, aus Atti della R. Acc. di Torino 1885, **20**, 21. — (2) Dieser JB. S. 135.

Gemisches sank, um von da an bis zum Schmelzpunkt der zuletzt überwiegenden anderen Substanz aufzusteigen; z. B.

Naphtalin, Schmelzpunkt 79,3°; *Mononitronaphtalin*, Schmelzpunkt 55,1°

		Schmelzpunkt	
a	b	1	2
1	0,12	74,2°	32,6°
1	0,50	63,5	33,0
1	3,5	39,3	35,0
1	10	49,2	34,6.

C. Graebe (1) schlägt vor, die zu *Schmelzpunktsbestimmungen* benutzten Thermometer mit solchen zu vergleichen, die vollkommen ins Bad tauchen und so die Bestimmungen zu berichtigen. Zu diesem Zwecke sind drei Thermometer nöthig, bei denen dicht über der Thermometerkugel sich die festen Punkte der Siedepunkte des Wassers, Naphtalins und Benzophenons befinden.

Loviton (2) hat eine Vorrichtung zur Herstellung bestimmter Temperaturen beschrieben, welche an einem gewöhnlichen Mikroskop anzubringen ist zur *Bestimmung des Schmelzpunkts und Erstarrungspunkts.*

M. Raoult (3) behandelt den Einflufs der Verdünnung auf den Coëfficienten der *Gefrierpunktserniedrigung* von in Wasser gelösten Körpern, und hat Er die von Rüdorff (4) und de Coppelt (5) mit Salzlösungen angestellten Versuche auf Säuren, Basen und organische *Verbindungen* ausgedehnt. Die vorliegenden Mittheilungen sind bis jetzt nur allgemeiner Natur. Unter anderen wird die Schlufsfolgerung aufgestellt, dafs die Körper sich mehr oder weniger in sehr verdünnten Lösungen zersetzen.

S. v. Wroblewski (6) hat den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds, sowie der atmosphärischen

(1) Chem. Centr. 1885, 833. — (2) Bull. soc. chim. [2] **44**, 613 bis 617. — (3) Compt. rend. **100**, 982 bis 984. — (4) JB. f. 1871, 32; Ann. Phys. **145**, 599 bis 622. — (5) JB. f. 1871, 26; Ann. chim. phys. [4] **23**, 366 bis 405; **25**, 502 bis 553; **26**, 98 bis 121. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 667 bis 711, mit Abbildungen von Apparaten.

Luft als *Kältemittel* so vollständig beschrieben, daſs jeder im Stande sein werde, diese Versuche nachzumachen und sich dieser neuen Kältequelle zu bedienen, und zeigt zugleich die neuen Wege, auf welchen Er diese Untersuchungen weiter führen will. Die Abhandlung zerfällt in mehrere Abschnitte. 1) *Das Gieſsen der verflüssigten Gase.* 2) *Das Comprimiren, Reinigen und Aufbewahren der comprimirten Gase.* 3) *Temperaturen, die man mit Hilfe des Aethylens hervorbringt.* 4) *Der Verflüssigungsapparat.* 5) *Die Verflüssigung des Gases und seine Ueberführung unter den atmosphärischen Druck.* 6) *Die Methode, die niedrigen Temperaturen zu messen.* 7) *Der kritische Zustand und die Spannkraftscurven der Dämpfe des flüssigen Stickstoffs, Kohlenoxyds und Sauerstoffs. Das Verhalten der atmosphärischen Luft.* Hat man den *Stickstoff* bei etwa — 146° verflüssigt und dann durch den höheren Gasdruck die Flüssigkeit unsichtbar gemacht, so wird bei sehr langsamer Abnahme des Druckes der Meniscus sichtbar bei der Temperatur von — 146,25 bis — 146,45° und unter dem Druck von 32,29 bis 32,75 atm. Beim Hinzulassen des Gases wird der Meniscus undeutlich bei den Drucken von 33 bis 34 atm. Man erkennt aber das Vorhandensein der Flüssigkeit noch unter dem Drucke von 35 atm. Die Temperatur steigt dann bis — 145,5°. Indem Wroblewski eine gröſsere Zahl von Versuchsreihen mittheilt, behält Er jedoch die definitive Feststellung der Spannkraftscurve einer künftigen Untersuchung vor. Das *Kohlenoxyd*, aus Ameisensäure und concentrirter Schwefelsäure erhalten, verflüssigt sich leichter als der Stickstoff. Bei sehr langsamer Abnahme des Drucks wurde der Meniscus sichtbar bei — 141,1° und unter dem Druck von 34,6 bis 35,2 atm. Beim Hinzulassen des Gases konnte die Flüssigkeit durch Lichtbrechung erkannt werden und verschwand zuletzt unter dem Drucke von 39 atm, wobei das Galvanometer — 140,2° zeigte. Das Kohlenoxyd siedet unter dem atmosphärischen Druck bei — 190°. Aus der mitgetheilten Spannkraftscurve ist nachstehend etwa ein Fünftel der Einzelwerthe herausgegriffen :

Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes des *Kohlenoxyds* :

Temperatur	Druck in atm
— 141,26	34,42
— 142,62	32,00
— 143,87	29,99
— 145,55	27,24
— 146,08	26,55
— 147,73	23,58
— 149,1	21,92
— 150,03	20,80
— 151,15	19,74
— 151,95	18,6
— 154,73	16,21
— 155,80	15,54
— 156,78	14,65
— 157,96	13,95
— 159,7	12,80.

Die genaue Ermittelung der Spannkraftscurve des gesättigten Dampfes des *Sauerstoffs* ist schwieriger als beim Stickstoff, weil man den reinen Sauerstoff viel schwieriger ganz rein von Luft erhält. Verflüssigt man den durch Luft auf ungleiche Weise verunreinigten Sauerstoff, so erhält man Curven, die um so mehr sich derjenigen der Luft nähern, je unreiner das Gas ist. Der kritische Druck beim Sauerstoff liegt bei 50 atm, die kritische Temperatur in der Nähe von — 118°. Die Spannungscurve wird zwischen — 123,7 und — 145,89° mitgetheilt und die demnächstige Veröffentlichung des übrigen Theils in Ansicht gestellt. Der Sauerstoff siedet unter dem atmosphärischen Druck beim Barometerstand 74 cm bei — 181,5° (1). Nachstehende Tabelle greift wiederum etwa ein Fünftel der Werthe heraus :

(1) Bei der früheren (JB. f. 1884, 197; Compt. rend. **97**, 309) Bestimmung zu — 113° lag der Fehler in dem bereits (Ann. Phys. 1883, [2] **20**, 255) angegebenen Grunde, dafs das Wasserstoffthermometer aufserhalb des Verflüssigungsapparates im Aethylen sich befand. Mit demselben Fehler sind die dort mitgetheilten Verflüssigungsdrucke behaftet.

Spannkraft des gesättigten Dampfes des *Sauerstoffs* :

Temperatur	Druck in atm
— 123,7	43,5
— 125,4	40,75
— 127,1	38,68
— 128,6	37,03
— 129,0	36,61
— 130,8	34,32
— 132,6	32,4
— 133,2	31,68
— 136,8	27,35
— 138,7	25,04
— 140,46	23,28
— 141,58	20,63
— 144,16	18,22
— 145,2	17,20
— 145,9	16,37.

In Bezug auf die *Siedetemperatur* der permanenten Gase ist die schon beim Methylen gemachte (1) Bemerkung zu wiederholen. Hat man nämlich das verflüssigte permanente Gas unter den atmosphärischen Druck gebracht, so ist die Siedetemperatur im ersten Augenblicke tiefer als im weiteren Verlaufe des Versuches. Die angegebenen Siedepunkte beziehen sich immer auf das erste Stadium des Versuches. Der gesättigte Dampf der *atmosphärischen Luft* scheint eine eigene Spannkraftscurve zu haben, die der Zusammensetzung der Luft entsprechend viel näher an die Curve des Stickstoffs als an diejenige des Sauerstoffs kommt und sich nur wenig von derjenigen des Kohlenoxyds unterscheidet. Die nähere Betrachtung zeigt aber, dafs die Erscheinungen viel verwickelter sind, wie die auf S. 143 besprochene Veröffentlichung darlegt. Unter dem atmosphärischen Druck siedet die Luft nicht ruhig wie Sauerstoff und Stickstoff, und die rasche Aenderung der Siedetemperatur deutet darauf hin, dafs die Flüssigkeit immer stickstoffärmer wird. Kohlensäurehaltige Luft schäumt unter dem atmosphärischen Druck ganz gewaltig. 8) *Die Erscheinungen im Vacuum. Erstarrbarkeit*

(1) v. Wroblewski und Olszewski, Ann. Phys. [2] **20**, 251 (1883).

der Gase. Die Grenze für die Brauchbarkeit des Wasserstoffthermometers. Beim Verdampfen unter Auspumpen zeigte der *Sauerstoff* beispielsweise bei der Spannung 74 cm — 181,5°; 16 cm 190°; 6,8 cm 193,1°; 5,0 cm 196,2°; 4,0 cm 197,7°; 3,0 cm 198,7°; 2,0 cm 200,4° und *blieb flüssig*, wodurch übrigens die Möglichkeit der von Pictet (1) behaupteten Erstarrbarkeit nicht ausgeschlossen ist. Der *Stickstoff* zeigte bei 74,0 cm — 193°; 12 cm 201°; 7 cm 202,5°; 6 cm 204°; 4,2 cm 206°. Bei dem Drucke 7 bis 6 cm und bei der Temperatur von etwa — 203° *erstarrt der Stickstoff.* Das *Kohlenoxyd* erstarrt bei dem Druck von 10 bis 9 cm und bei der Temperatur von etwa — 199°. Es zeigte bei 73,5 cm — 190°; 16,0 cm 197,5°; 10 cm 198,83°; 6 cm 201,5°; 4 cm 201,6°. Höchst interessant ist es, daſs das *Wasserstoffthermometer*, dessen Angaben mit denjenigen des gewählten thermoëlektrischen Elementes bis — 193° übereinstimmen, von da ab viel niedrigere Werthe zeigt, vermuthlich durch die Annäherung an die Verflüssigungstemperatur des Wasserstoffs. 9) *Schluſsbemerkungen. Die Methoden der Zukunft.* Nach Wroblewski wird man über das *Temperaturminimum*, welches mit Hilfe des siedenden Wasserstoffs erreicht werden kann, nie herunter kommen können. Ein wesentlicher Fortschritt der Methode wäre die Ermöglichung, den Sauerstoff so zu gieſsen, wie man heut zu Tage das Aethylen gieſst. Für die Anwendung des *Sumpfgases* ist die Darstellung aus Zinkmethyl viel zu theuer und das aus Natriumacetat und Natronkalk dargestellte viel zu unrein. Uebrigens ist zur Verflüssigung des Sumpfgases wenigstens das im Vacuum verdampfende Kohlendioxyd nöthig.

S. v. Wroblewski (2) bemerkt auch in einer besonderen Mittheilung über die Erscheinungen bei der *Verdunstung der permanenten Gase im Vacuum*, über die *Grenze der Anwendbarkeit des Wasserstoffthermometers* und die durch *Ausdehnung des verflüssigten Wasserstoffs* erzielte Temperatur, daſs für die

(1) Ann. chim. phys. 1878, [5] **13**, 214. — (2) Compt. rend. **100**, 979 bis 982.

Erstarrungstemperaturen des *Kohlenoxyds* und des *Stickstoffs* das Wasserstoffthermometer die früheren Temperaturen von — 207° und — 214° gegeben habe, während die thermoëlektrische Säule für diese Temperaturen nur — 199° und — 203° anzeigt (1). Daher seien alle früher bezüglich der Verdunstung der permanenten Gase im Vacuum veröffentlichten Zahlen unter den wirklichen gelegen, weshalb Wroblewski die folgende Tafel der Messungen mit der thermoëlektrischen Säule mittheilt :

Dampfspannung	Temperatur	Dampfspannung	Temperatur
	Sauerstoff		
74,0 cm	— 181,5°	5,9 cm	— 195,13°
16,0	190	5,8	195,3
14,0	190,05	5,6	195,44
10,0	190,5	5,4	195,5
9,0	190,8	5,2	196,0
8,6	191,35	5,0	196,2
8,4	191,6	4,7	196,3
8,2	191,89	4,4	196,6
8,0	191,98	4,2	197,5
7,8	192,13	4,0	197,7
7,7	192,3	3,8	198,0
7,6	192,31	3,6	198,3
7,4	192,58	3,2	198,7
7,1	192,71	3,0	198,7
6,8	193,1	2,8	199,25
6,4	193,56	2,6	199,4
6,2	194,2	2,2	199,95
6,0	194,4	2,0	200,4

Stickstoff		Kohlenoxyd	
74,0	— 193°	73,5	— 190°
12,0	201	16,0	197,5
10,0	201,25	14,0	198,4
8,0	201,7	12,0	198,5
7,0	202,5	11,2	198,75
6,0	204	10,0	198,83
4,2	206	6,0	201,5
		4,0	201,6

(1) Vgl. diesen JB. S. 141.

Wird *Wasserstoff* einem Druck von 180 atm bis 190 atm ausgesetzt und durch im Vacuum verdampfenden Stickstoff, bei der Temperatur seiner Erstarrung, abgekühlt, so bildet er bei ungestümer Ausdehnung unter dem Atmosphärendruck einen leicht sichtbaren grauen Schaum, in welchem das Auge keine farblosen Tröpfchen zu erkennen vermag und welcher eine Temperatur von —208° bis —211° zeigte. Bezüglich dieser stehe bei der Kürze der Erscheinungsdauer die völlige Abkühlung der thermoelektrischen Säule noch nicht sicher.

Derselbe (1) hat eine weitere Arbeit über das Verhalten der *flüssigen atmosphärischen Luft* folgen lassen. Es ist Ihm gelungen, aus der flüssigen Luft durch nachherige langsame Druckverringerung zwei über einander liegende, durch eine Meniscusfläche scharf getrennte heterogene Flüssigkeiten zu erhalten. Der leichter verflüssigbare Sauerstoff überwog verhältnifsmäfsig in der unteren Flüssigkeit. Die Trennung beider Flüssigkeiten wird durch die verschiedene Dichtigkeit begünstigt. Die mitgetheilte Spannkraftscurve der flüssigen Luft verläuft ganz anders als bei einem einfachen Gase.

K. Olszewski (2) hat die *Erstarrungstemperaturen* des *Stickstoffs* und des *Kohlenoxyds* sowie die Beziehung von Temperatur und Druck beim *flüssigen Sauerstoff* bestimmt. Was den *Stickstoff* anlangt, so hatte Er früher (3) die Temperatur des im Vacuum verdunstenden Stickstoffs zu —213° angegeben. Bei Wiederholung der Versuche mit beträchtlicheren Mengen verflüssigten Stickstoffs in einem abgeänderten Apparat begann bei Erniedrigung des Drucks auf 60 mm das Festwerden des Stickstoffs, indem sich auf seiner Oberfläche eine opake Schicht bildete, während das in die Flüssigkeit eintauchende Wasserstoffthermometer —214° zeigte. Erniedrigt man den Druck noch unter 60 mm, so erstarrt der Stickstoff völlig zu einer schneeigen Masse. Ging die Verdünnung bis zu 4 mm, so zeigte das Thermometer —225°, die niedrigste Temperatur,

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 639 bis 651, mit Abbildung. — (2) Compt. rend. **100**, 350 bis 352. — (3) JB. f. 1884, 199.

welche Olszewski bis jetzt erzeugen und messen konnte. — Das flüssige *Kohlenoxyd* erstarrte bei 100 mm Druck und einer Temperatur von —207°. Bei durch weitere Druckerniedrigung erreichten —211° war das Kohlenoxyd völlig zu einer schneeigen Masse geworden. Bei einem Druck von 4 mm zeigte das Thermometer —220,5°. — Die Versuche mit *Sauerstoff* haben die nachstehenden Ergebnisse geliefert :

Sauerstoff :

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
50,8 atm *)	— 118,8° **)	13,7 atm	— 146,8°
49,7	— 119,5	12,3	— 148,6
47,6	— 120,7	10,24	— 151,6
46,7	— 121,6	8,23	— 155,6
45,5	— 122,6	6,23	— 159,9
43,0	— 124,0	4,25	— 166,1
40,4	— 125,6	2,16	— 175,4
38,1	— 126,8	1,0	— 181,4
36,3	— 128,0	9 mm	— 211,5
34,4	— 129,0	4 „	noch flüssig
32,6	— 130,3		

*) Kritischer Druck. — **) Kritische Temperatur.

Bei einem so geringen Druck, daſs die Temperatur beträchtlich unter —211° lag, wurde der Sauerstoff keineswegs fest. Derselbe ist daher sicher eines der besten Abkühlungsmittel.

K. Olszewski (1) hat die *Verflüssigung* und *Erstarrung* von *Methan* und von *Stickoxyd* bewerkstelligt :

Methan :

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
54,9 atm	— 81,80° *)	6,2 atm	— 138,5°
49,0	— 85,4	2,24	— 153,8
40,0	— 93,3	1,0	— 164,0
26,3	— 105,8	80 mm	— 185,8 †)
21,4	— 110,6	5 „	— 201,5
11,0	— 126,8		

*) Kritischer Punkt. — †) Erstarrungspunkt.

Erniedrigt man den Druck bis auf 80 mm, so beginnt das flüssige Methan zu gefrieren und bei fortgesetzter Erniedrigung

(1) Compt. rend. **100**, 940 bis 943.

des Drucks bildet sich eine weiſse schneeige Masse. — Zur Verflüssigung des Stickoxyds wurde der zur Verflüssigung des Stickstoffs und anderer Gase benutzte Apparat mit unter niedrigem Druck verdunstendem flüssigem Aethylen angewandt :

Stickoxyd :

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
71,2 atm	— 93,5° *)	10,6 atm	— 129,0°
57,8 „	— 97,5	5,4 „	— 138,0
49,9 „	— 100,9	1,0 „	— 153,6
41,0 „	— 105,0	138 mm	— 167,0 **)
31,6 „	— 110,0	18 „	— 176,5
20,0 „	— 119,0		

*) Kritischer Punkt. — **) Erstarrungspunkt.

Wenn man sorgfältig die Luft aus dem Apparate entfernt hat, so ist das flüssige Stickoxyd farblos, sonst grünlich durch geringe Mengen Salpetrigsäureanhydrid. Erst bei — 167° erstarrt das Stickoxyd zu einer völlig schneeartigen Masse. Der Druck des flüssigen Stickoxyds nimmt rascher mit der Temperatur zu als derjenige anderer verflüssigter Gase.

K. Olszewski (1) hat einige Angaben über den zur *Erzeugung sehr niedriger Temperaturen* benutzten Apparat gemacht, in welchem Er auch die *Luft* und die Mischung *gleicher Volume Luft und Stickstoff* untersucht hat. Flüssige *Luft* hatte unter einem Druck von 10 mm eine Temperatur von — 220°; unter 4 mm Druck blieb dieselbe noch flüssig und durchsichtig. Die *Luft-Stickstoff*-Mischung erreichte — 220° unter einem Druck von 13 mm und blieb flüssig und durchsichtig selbst bei 4 mm Druck. Folglich kann diese Mischung keine merklich niedrigeren Temperaturen geben als die Luft für sich. Im Besitz dieser mächtigen Abkühlungsmittel hat Olszewski die Verflüssigung des *Wasserstoffs* versucht. Bei — 220° und Drucken von 20 atm bis 180 atm konnte niemals ein Meniscus beobachtet werden. Bei nachheriger theilweiser Ausdehnung wurden die früher (2) beschriebenen Erscheinungen beobachtet. Wenn Wroblewski (3)

(1) Compt. rend. **101**, 238 bis 240 (Ausz.). — (2) JB. f. 1884, 199. — (3) Dieser JB. S. 143.

mit Hilfe des im Vacuum verdunsteten Stickstoffs den Wasserstoff als farblose Flüssigkeit nicht erkannt habe, so scheine diefs daran zu liegen, dafs Derselbe eine zu energische Ausdehnung bewirkt habe, statt den Druck bis zu 40 atm zu erniedrigen. Die gänzliche Ausdehnung des Wasserstoffs erzeuge ein so heftiges und plötzliches Aufwallen, dafs man farblose Tröpfchen nicht zu erkennen vermöge. Die Farblosigkeit des *flüssigen Wasserstoffs* gehe daraus hervor, dafs eine auf — 213° abgekühlte und einem starken Druck ausgesetzte Mischung von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff eine völlig farblose Flüssigkeit liefere, welche nach der Ausdehnung rasch siede, unter Verlust des gröfsten Theils des Wasserstoffs und sich dann lange unter gewöhnlichem Luftdruck halte. Olszewski behauptet die Genauigkeit Seiner stets mit dem Wasserstoffthermometer vorgenommenen Temperaturmessungen (1).

Derselbe (2) macht bezüglich des Gebrauchs des *siedenden Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds,* sowie der *atmosphärischen Luft* als *Kältemittel* zur Wahrung der Priorität auf Seine (3) seitherigen Untersuchungen aufmerksam. Dadurch dafs Er den von Ihm schon 1883 verwendeten Apparat in der Weise abänderte, dafs er durch Anbringung einer doppelwandigen Glasröhre, innerhalb der weiten starkwandigen, die verflüssigten Gase noch vollständiger von dem Einflusse des umgebenden Aethylens isolirte, war Er im Stande, Druck und Temperatur der verflüssigten Gase so sehr herabzumindern, dafs es ihm nun gelang, den Stickstoff (4), das Kohlenoxyd (4), das *Sumpfgas* (5), das *Stickoxyd* (5) in festem Zustande zu erhalten und die Erstarrungspunkte dieser Körper zu bestimmen. Als Er dabei den Druck des erstarrten Stickstoffs auf 4 mm Quecksilberdruck herab-

(1) Vgl. diesen JB. S. 142. — (2) Monatsh. Chem. **6**, 493 bis 494; Anzeiger der Wien. Acad. Nr. XIV, Sitzung vom 11. Juni 1885. — (3) JB. f. 1884, 198 bis 199; dieser JB. S. 145. — (4) Dieser JB. S. 143. — (5) Dieser JB. S. 144.

setzte, erhielt Er wohl die niedrigste bisher bekannte Temperatur von — 225° C.

L. Cailletet (1) weist im Anschlufs an vorbesprochene Untersuchungen darauf hin, dafs Er (2) zuerst die *Verflüssigung* von *Aethylen* und von *Methan* gelehrt habe, sowie die Anwendung dieser condensirten Gase zur Verflüssigung des Sauerstoffs und anderer für permanent gehaltener Gase. Derselbe hat Seine Zahlen nur mit Vorbehalt gegeben, da nach Seinen (3) eigenen Untersuchungen geringe Beimengungen den kritischen Punkt sehr ändern können.

R. Pictet (4) setzt für eine neue *Kältemaschine* die auf physikalisch-chemische Erscheinungen sich stützende Grundlage auseinander und erläutert dieselbe an den mitgetheilten Dampfspannungen von $SCO_4(CO_2 + SO_2)$ im Vergleich mit denjenigen von SO_2 allein. Insbesondere ist mit der Anwendung ein geringerer Kraftverbrauch verbunden. Derselbe beschreibt auch kurz die neuen Apparate, in welchen diese Mischungen von *Kohlendioxyd* und *Schwefeldioxyd* für die Industrie angewendet werden sollen.

W. Ramsay (5) hat die Darlegung einiger *thermodynamischer Beziehungen* begonnen. An zahlreichen Beispielen sucht Derselbe die beiden folgenden Gesetze zu erweisen: 1) Die bei dem Uebergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand bei der Siedetemperatur unter normalem Druck zur Volumvergröfserung um die Volumeinheit erforderliche *Wärmemenge* ist annähernd constant für alle Körper; oder $\frac{L}{s_1 - s_2} = C$, worin L die Verdampfungswärme einer flüssigen oder festen Substanz bei dem Siedepunkt oder Verflüchtigungspunkt, s_2 das Volum des flüssigen oder festen Körpers bei dieser Temperatur und s_1

(1) Compt. rend. **100**, 943. — (2) JB. f. 1882, 117; Compt. rend. **94**, 1224; JB. f. 1884, 196; Compt. rend. **98**, 1565. — (3) JB. f. 1880, 46; Compt. rend. **90**, 210. — (4) N. Arch. ph. nat. **13**, 212 bis 242, 397 bis 408; im Ausz. Compt. rend. **100**, 329 bis 332. — (5) Phil. Mag. [5] **20**, 515 bis 531.

das entstehende Gasvolum bedeuten. 2) Für zwei verschiedene Flüssigkeiten steht $\frac{L}{s_1 - s_2}$ bei dem Druck p_1 annähernd in dem gleichen Verhältniſs wie $\frac{L}{s_1 - s_2}$ bei dem Druck p_2. — In einer anderen ganz kurzen Mittheilung (1) sind noch weitere Sätze aufgeführt.

J. A. Groshans (2) berechnet die *Siedepunkte* nach der Formel $T = S + 273 = 27{,}8\ a/b\ \sqrt{x}$. Hierin bedeutet S den Siedepunkt, a das Molekulargewicht, b die Summe der Dichtigkeitszahlen der Bestandtheile der chemischen Formel C = 1, H = 1, O = 1, Cl = 4, Br = 9; x ist eine Constante, im Allgemeinen eine kleine Gröſse meist in ganzer Zahl; jede Verbindung besitzt ein ihr eigenthümliches x; man kann Gruppen bilden, deren Glieder das nämliche x haben (wie Naphtalin, Monochlornaphtalin, Dichlornaphtalin, Monobromnaphtalin); in vielen homologen Reihen nimmt x um eine Einheit für jedes CH_2 zu (wie bei den Chloriden der Alkyle, $C_nH_{2n+1}Cl$ und den Chloriden der Alkylene, $C_nH_{2n}Cl_2$); sehr hohe x besitzen manche Metalle, Oxyde und Sulfide von Metallen, sehr niedrige Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Stickstoff.

Derselbe (3) erörterte auch einige neue Beziehungen zwischen *Siedetemperatur* und *Schmelztemperatur*, sd und sm oder in absoluter Temperatur Tsd und Tsm. Die absolute Siedetemperatur lasse sich ausdrücken durch die Formel $Tsd = 27{,}8\ a/b\ \sqrt[2]{xsd}$ und in entsprechender Weise die absolute Schmelztemperatur durch $Tsm = Cst\ a/b\ \sqrt[\Theta]{xsm}$. Die Exponentialconstante Θ kann wegen des langsamen Wachsthums der Schmelzpunkte in homologen Reihen nicht = 2 sein. Für eine gröſsere Anzahl chemischer Verbindungen kommt Groshans zu dem Ausdruck $Tsm = a/b\ 30{,}4\ \sqrt[4]{xsm}$.

(1) Chem. News **52**, 316. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 153 bis 165; 248 bis 257; 258 bis 262. — (3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 307 bis 330.

Die von G. W. A. Kahlbaum (1) als Ausdruck der Beziehung zwischen *Siedetemperatur und Druck* berechneten *„specifischen Remissionen"* hatte Alex. Naumann (2) abfällig beurtheilt. G. W. A. Kahlmann (3) hat die Einwendungen zu widerlegen versucht und bei dieser Gelegenheit die Kochpunkte von 33 der von Ihm (4) untersuchten Körper für den Druck 7,5 bis 22,5 mm und zwar von 2,5 zu 2,5 mm zusammengestellt. — W. Ramsay und S. Young (5) halten die von Naumann gegebene Kritik für vollberechtigt.

Auch O. Schumann (6) schliefst sich in Bezug auf die von Kahlbaum berechneten specifischen Remissionen vollständig der Ansicht von Alex. Naumann an und macht darauf aufmerksam, dafs Er die von Letzterem verlangten Differentialquotienten oder Curventangenten schon in Seiner (7) von Kahlbaum übersehenen Arbeit aus den Curvengleichungen berechnet und aus denselben folgende Schlüsse gezogen habe. Die Tangenten nehmen mit steigendem Molekulargewichte für gleiche Drucke ab, sowohl bei niederem als bei höherem Druck, d. h. die Siedecurven werden flacher. Für die isomeren Ester erscheinen die Tagenten nicht gleich unter einander. Die Gröfse der Richtungsänderung nimmt ebenfalls mit dem Molekulargewichte ab und zwar für ein constantes Steigen des Molekulargewichts nicht um eine constante Gröfse, ebenso auch nicht proportional demselben, sondern stärker. Für die isomeren homologen Ester scheinen die Differenzen der Tangenten constant zu sein. Die gröfsere Verflachung ihrer Siedecurven findet für sie mit steigendem Molekulargewicht der Säure statt. Die Curven der Isoverbindungen erscheinen steiler als die der ihnen isomeren normalen Ester. Eine gleiche Regelmäfsigkeit findet sich auch bei den Säuren. Hiernach kann die Kahlbaum'sche Regel, dafs der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 immer die

(1) JB. f. 1884, 193. — (2) Ber. 1885, 973 bis 976; bereits besprochen im JB. f. 1884, 193. — (3) Ber. 1885, 2100 bis 2108. — (4) JB. f. 1884, 186 bis 191. — (5) Ber. 1885, 2855. — (6) Ber. 1885, 2087 bis 2088. — (7) JB. f. 1881, 61.

gleiche Aenderung der specifischen Remission entspräche, eine nur sehr angenäherte Giltigkeit beanspruchen. Weitere Schlüsse Schumann's sind schon früher (1) aufgeführt worden.

O. Schumann (2) hat das Kahlbaum'sche (3) Ergebniſs der Nichtübereinstimmung der statischen und dynamischen Methode zur Ermittelung der Spannung eines *Dampfes* geprüft. Nach dem ersteren Verfahren wird der Druck eines Dampfes über seiner Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen, bei dem zweiten wird die Siedetemperatur der Flüssigkeit bei verschiedenen Drucken bestimmt. Derselbe wandte sorgfältig gereinigte normale *Buttersäure* und einen *Apparat* an, welcher zu gleicher Zeit nach beiden Methoden zu beobachten gestattete. In der That war zum *Sieden* eine höhere Temperatur erforderlich als die dem Drucke des auf der Flüssigkeit ruhenden gesättigten Dampfes entsprechende. Der Dampf tritt deshalb überhitzt aus der siedenden Flüssigkeit aus. Mithin muſs die Temperatur des Dampfes mit der Entfernung vom Siedegefäſs abnehmen, trotzdem sein Druck keine Aenderung erleidet.

W. Ramsay und S. Young (4) sind mit Bezugnahme auf Ihre Erfahrungen bei früheren (5) Untersuchungen der Meinung, daſs bei den Kahlbaum'schen Destillirversuchen (3) die Ueberhitzung nicht vermieden worden sei. Die Ueberhitzung eines im Dampf steckenden Thermometers werde nur dann vermieden, wenn man die Kugel mit Baumwolle oder dergleichen Material sorgfältig einwickele; denn nur dann finde Verdampfung an der Oberfläche statt. Befinde das Thermometer sich weit von der siedenden Flüssigkeit im Dampfe, so sei die Ueberhitzung eine unbeträchtliche. Indem zudem der Kahlbaum'sche Destillirkolben aus Platin, einem vortrefflichen Wärmeleiter bestanden habe, sei eine Ueberhitzung kaum zu vermeiden gewesen. Ramsay und Young weisen auf die gute Uebereinstimmung Ihrer für die *Dampfspannungen* z. B. des Aethylalkohols gefun-

(1) JB. f. 1881, 61. — (2) Ber. 1885, 2085 bis 2087, mit Abbildung. — (3) JB. f. 1884, 192 u. 193, 11), 12) u. 13). — (4) Ber. 1885, 2855 bis 2858. — (5) JB. f. 1884, 181; dieser JB. S. 149.

denen Zahlen mit den Regnault'schen hin, von denen diejenigen Kahlbaum's stark abweichen. Bei dieser Gelegenheit fügen W. Ramsay und S. Young die kurzen Umrisse einer *Theorie der wahren Beziehung zwischen Temperatur und Druck einer siedenden Flüssigkeit* an, welche Dieselben (1) unterdeſs unter dem Titel „einige *thermodynamische Beziehungen*" ausführlich dargelegt haben, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

G. W. A. Kahlbaum (2) hebt demgegenüber die vollständige Uebereinstimmung des bei weitem gröſsten Theils Seiner (3) Ergebnisse mit den Ihm leider zuerst entgangenen werthvollen Beobachtungen von Schumann (4) hervor; weist auf die Nichtübereinstimmung auf entsprechende Weise beobachteter Zahlen verschiedener Beobachter — wie von Ramsay und Young, Regnault, Wüllner, Landolt, Kahlbaum u. A. — hin; setzt auseinander, daſs in dem Apparat von Ramsay und Young (S. 150) der untersuchte Körper in der That keineswegs kochte, sondern daſs er nur an der durch die Baumwollenumhüllung der Thermometerkugel sehr vergröſserten Oberfläche verdampfte, also nicht der Kochpunkt der Flüssigkeit bestimmt wurde. Er kommt zu dem Schluſs, daſs die nicht fortzuleugnende *Ueberhitzung* des *Dampfes* siedender *Flüssigkeiten* in der Constitution des Körpers begründet sei; daher müsse diese Gröſse eine Constante sein und die beiden Methoden der *Dampfspannungs*bestimmung, die dynamische und die statische, werden übereinstimmende Ergebnisse *nicht* liefern.

W. Ramsay und S. Young (5) haben die *Dampfspannungen des Quecksilbers* bei verschiedenen Temperaturen, wofür Regnault (6) nur Annäherungswerthe (7) gegeben habe, mit einem früher (8) schon abgebildeten und beschriebenen

(1) Phil. Mag. 1885, [5] **20**, 515 bis 531; 1886, [5] **21**, 33 bis 51; 135 bis 41. — (2) Ber. 1885, 3146 bis 3153. — (3) JB. f. 1884, 186 ff. — (4) JB. f. 1881, 61; Ann. Phys. [2] **12**, 40 bis 65. — (5) Chem. Soc. J. 1886, **49** 37 bis 50. — (6) Mémoires de l'académie 1862, **26**, 506 bis 526. — (7) Sehe daselbst **21**, S. 502. — (8) Philosophical Transactions 1885, S. 643 u. 651.

Apparate gemessen und aus den Versuchsergebnissen die nachstehenden Werthe von Grad zu Grad abgeleitet zum Zweck der Herstellung constanter Dampftemperaturen (1) :

Dampfspannungen des Quecksilbers :

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
270°	123,92 mm	301°	252,18 mm	332°	472,12 mm
271	126,97 „	302	257,65 „	333	481,19 „
272	130,08 „	303	263,21 „	334	490,40 „
273	133,26 „	304	268,87 „	335	499,74 „
274	136,50 „	305	274,63 „	336	509,22 „
275	139,81 „	306	280,48 „	337	518,85 „
276	143,18 „	307	286,43 „	338	528,63 „
277	146,61 „	308	292,49 „	339	538,56 „
278	150,12 „	309	298,66 „	340	548,64 „
279	153,70 „	310	304,93 „	341	558,87 „
280	157,35 „	311	311,30 „	342	569,25 „
281	161,07 „	312	317,78 „	343	579,78 „
282	164,86 „	313	324,37 „	344	590,48 „
283	168,73 „	314	331,08 „	345	601,33 „
284	172,67 „	315	337,89 „	346	612,34 „
285	176,79 „	316	344,81 „	347	623,51 „
286	180,88 „	317	351,85 „	348	634,85 „
287	185,05 „	318	359,00 „	349	646,36 „
288	189,30 „	319	366,28 „	350	658,03 „
289	193,63 „	320	373,67 „	351	669,86 „
290	198,04 „	321	381,81 „	352	681,86 „
291	202,53 „	322	388,81 „	353	694,04 „
292	207,10 „	323	396,56 „	354	706,40 „
293	211,76 „	324	404,43 „	355	718,94 „
294	216,50 „	325	412,44 „	356	731,65 „
295	221,33 „	326	420,58 „	357	744,54 „
296	226,25 „	327	428,83 „	358	757,61 „
297	231,25 „	328	437,22 „	359	770,87 „
298	236,34 „	329	445,75 „	360	784,31 „
299	241,53 „	330	454,41 „		
300	246,81 „	331	463,20 „		

Die folgende Zusammenstellung vergleicht die abweichenden Ergebnisse der verschiedenen Beobachter, von welchen E. B. Hagen (2) und H. Hertz (3) sich auf niedrigere Temperaturen beschränkt haben :

(1) Vgl. diesen JB. S. 119. — (2) JB. f. 1882, 65. — (3) JB f. 1883, 1580; Ann. Phys. [2] 17, 193 bis 200.

Temperatur	Regnault	Hagen	Hertz	Ramsay und Young
0°	0,02 mm	0,015	0,00019	—
10	0,0268 „	0,018	0,00050	—
20	0,0372 „	0,021	0,0013	—
30	0,0530 „	0,026	0,0029	—
40	0,0767 „	0,033	0,0063	0,008
50	0,1120 „	0,042	0,013	0,015
60	0,1643 „	0,055	0,026	0,029
70	0,2410 „	0,074	0,050	0,052
80	0,3528 „	0,102	0,093	0,092
90	0,5142 „	0,144	0,165	0,160
100	0,7455 „	0,210	0,285	0,270
120	1,5341 „	—	0,779	0.719
140	3,0592 „	—	1,93	1,763
160	5,9002 „	—	4,38	4,013
180	11,000 „	—	9,23	8,535
200	19,90 „	—	18,25	17,015
220	34,70 „	—	34,90	31,957

L. Henry (1) hat bezüglich der *Flüchtigkeit organischer Verbindungen von gemischter Zusammensetzung* folgende Regelmäſsigkeiten dargelegt: 1) Die gemischten Verbindungen CXX′ welche äquivalente Atome oder Atomgruppen X und X′ *von entsprechender Function* enthalten, haben einen Siedepunkt, welcher das Mittel ist zwischen den Siedepunkten der einfachen Verbindungen CXX und CX′X′:

Methylenabkömmlinge:

einfache	Siedepunkt	Mittel	gemischte	Siedepunkt
H_2CCl_2 H_2CBr_2	41° 98°	69°	$H_2C<^{Cl}_{Br}$	68 bis 69°
H_2CCl_2 H_2CJ_2	41° 180°	110°	$H_2C<^{Cl}_{J}$	109 bis 110°
H_2CBr_2 H_2CJ_2	98° 180°	139°	$H_2C<^{Br}_{J}$	138 bis 139°
$ClHCCl_2$ $ClHCBr_2$	61,2° 123 bis 125°	92°	$ClHC<^{Cl}_{Br}$	91 bis 92°
$OC=(OCH_3)_2$ $OC=(OC_2H_5)_2$	91° 126°	108,5°	$OC<^{OCH_3}_{OC_2H_5}$	109°
$SC=(OC_2H_5)_2$ $SC=(SC_2H_5)_2$	161° 240°	200,5°	$SC<^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	200°

(1) Compt. rend. **101**, 816 bis 818.

Bei den gemischten Verbindungen CXX_1, welche äquivalente Atome oder Atomgruppen X und X_1, aber *von verschiedener Function* enthalten, liegt der Siedepunkt bedeutend über dem Mittel der Siedepunkte der einfachen Verbindungen CXX und CX'X' :

einfache	Siedepunkt	Mittel	gemischte	Siedepunkt
H_2CCl_2 $H_2C(OCH_3)_2$	40 bis 41° 42°	41°	$H_2C\langle{}^{OCH_3}_{Cl}$	59°
H_2CCl_2 $H_2C(C_2H_3O)_2$	40 bis 41° 170°	105°	$H_2C\langle{}^{Cl}_{C_2H_3O}$	115°
$H_2C(OCH_3)_2$ $H_2C(C_2H_3O)_2$	42° 170°	106°	$H_2C\langle{}^{OCH_3}_{C_2H_3O}$	117 bis 118°

Die gleiche Regelmäßsigkeit weist Henry auch an *Carbonylabkömmlingen* $(OC\langle{}^{X}_{X'})$ nach. Die *Aldehydabkömmlinge* $(C_nH_{2n+1})CHX$ und *Acetonabkömmlinge* sind beziehungsweise ein- oder zweifach alkylirte Methylenabkömmlinge H_2CX_2 und zeigen demgemäßs die schon betrachteten Flüchtigkeitsbeziehungen. Die Haloidsubstitutionsabkömmlinge dieser Verbindungen verhalten sich ihnen gleich, sowohl wenn die Substitution in der Kette $-CH_3$ oder in der Kette –CH oder in beiden zugleich stattgefunden hat. — Entsprechende Regelmäßsigkeiten finden sich bei den kohlenstoffreicheren gemischten Verbindungen XC . . . CX', wo die verschiedenen Radikale X und X' an verschiedene Kohenstoffatome angelagert sind, wie Henry in einer späteren Mittheilung zeigen will.

H. Bauer (1) hat die *Siedepunktsanomalien der chlorirten Acetonitrile und ihrer Abkömmlinge* untersucht. Während in der Regel die Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor oder Sauerstoff die Flüchtigkeit der organischen Verbindungen nicht unerheblich vermindert, ist eine Reihe von Fällen bekannt, in denen dieselbe Substitution entweder nur eine sehr geringe oder sogar die entgegengesetzte Aenderung der Flüchtigkeit bewirkt.

(1) Ann. Chem. **229**, 163 bis 198; im Ausz. Chem. Centr. 1885, 745.

Ein solches abnormes Verhalten ist besonders bei *Cyanverbindungen* beobachtet worden, deren Flüchtigkeit durch den Eintritt negativer Radikale erhöht zu werden pflegt, auch wenn durch denselben das Molekulargewicht bedeutend zunimmt. So sind z. B. Chlorcyan und Dicyan bedeutend flüchtiger als Blausäure : H–CN . . . + 26°, Cl–CN . . . + 15°, NC–CN . . . — 21°; Cyanäthyl siedet höher als Cyanacetyl : CH_3–CH_2–CN . . . + 96°, CH_3–CO–CN . . . + 93°; das Nitril der Aethylglycolsäure höher als der Aethylester der Cyanameisensäure : C_2H_5–O–CH_2–CN . . . 134 bis 135°, C_2H_5–O–CO–CN . . . 115 bis 116°. Aehnliche Eigenthümlichkeiten zeigen auch die gechlorten Nitrile im Vergleich zu ihren Muttersubstanzen : CH_3–CN . . . 82°, CH_2Cl–CN . . . 123 bis 127°, $CHCl_2$–CN . . . 112 bis 113°, CCl_3–CN . . . 81 bis 84°. Soweit die unvollständigen Beobachtungen reichen, zeigen die *Propionitrile* ähnliche Anomalien : CH_3CH_2CN . . . 98,1°, $CH_3CHClCN$ . . . 121 bis 122°, CH_3CCl_2CN . . . 105°. Bauer hat nun beobachtet, dafs die von Ihm untersuchten Nitrile (1) eigenthümliche, bald grofse bald kleine Aenderungen ihrer Siedepunkte zeigen, wenn Chlor durch Sauerstoff in Verbindung mit einem Alkoholradikal ersetzt wird, während man bei anderen organischen Verbindungen meist ein sehr abweichendes Verhalten findet. Nach H. Kopp (2) hat in vielen Fällen eine Verbindung RCl ungefähr denselben Siedepunkt wie die entsprechende Verbindung $ROCH_3$. Diese Regel trifft zu wenn $R = C_nH_{2n+1}$ ist. Dagegen fällt, wenn $R = C_nH_{2n-6}$ ist, der Siedepunkt durch Eintritt von OCH_3 für Cl. In einzelnen Fällen trifft die Gleichheit der Siedepunkte auch bei mehrwerthigen Radikalen R zu. Während in vielen Fällen die Methoxylgruppe mit einem Atom Chlor hinsichtlich des Siedepunkts gleichwerthig erscheint, hat in anderen eine Verbindung RCl ungefähr denselben Siedepunkt wie die entsprechende ROC_2H_5 :

(1) Bezüglich der Darstellung der betreffenden Verbindungen siehe diesen JB. unter „organischer Chemie". — (2) Ann. Chem. 1855, **96**, 16.

$CH_3CH\langle^{Cl}_{OC_2H_5}$ Aethylidenchloräthyläther	98°	$CH_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Acetal	104°
$CHCl_2CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Dichloracetal	183°	$CH(OC_2H_5)_2CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ Glyoxalacetal	180°
$C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ Diäthylchlorhydrin	183°	$C_3H_5(OC_2H_5)_3$ Triäthylin	185°
$CH_2ClCHOHCH_2Cl$ Dichlorhydrin	177°	$CH_2OC_2H_5CHOHCH_2Cl$ Aethylchlorhydrin	185°
$CH_2ClCONH_2$ Monochloracetamid	225°	$CH_2(OC_2H_5)CONH_2$ Athylglycolsäureamid	225°
CH_2ClCN Monochloracetonitril	126°	$CH_2(OC_2H_5)CN$ Oxyäthylacetonitril	134°

$CCl_2OC_2H_5CN$, Dichloräthoxylacetonitril . . . . . 161°
$CCl(OC_2H_5)_2CN$, Monochlordiäthoxylacetonitril . . . 161°
$C(OC_2H_5)_3CN$, Triäthoxylacetonitril . . . . . . 161°.

In diesen Verbindungen steigt der Siedepunkt regelmäfsig um 20° für jedes CH_2, wenn höhere Alkoholradikale eingeführt werden :

$CCl_2(OC_3H_7)CN$, Dichlorpropoxylacetonitril . . . 183° (183—20 = 163°)
$CCl(OC_3H_7)_2CN$, Monochlordipropoxylacetonitril . 200° (200—2 . 20 = 160°)
$C(OC_3H_7)_3CN$, Tripropoxylacetonitril . . . . . 218° (218—2 . 20 = 158°)
$CCl_2(OC_4H_9)CN$, Dichlorbutylacetonitril . . . . . 195°.

In anderen Fällen zeigt sich eine bedeutende Siedepunktserhöhung durch den Eintritt von Aethyloxydgruppen für Chlor :

$COCl_2$, Phosgen	8°
$COClOC_2H_5$, Chlorkohlensäureäthyläther	94°
$CO(OC_2H_5)_2$, Kohlensäurediäthyläther	126°
$CHCl_3$, Chloroform	61°
$CH(OC_2H_5)_3$, Orthoameisensäureäthyläther	146°
CCl_4, Tetrachlorkohlenstoff	77°
$C(OC_2H_5)_4$, Orthokohlensäureäthyläther	159°
CH_3CCl_3, Trichloräthan	74,5°
$CH_3C(OC_2H_5)_3$, Orthoëssigsäureäthyläther	142°
NCCl, Cyanchlorid	15,5°
$NCOC_2H_5$, Isocyansäureäthyläther	60°
$N_3C_3Cl_3$, Tricyanchlorid	190°
$N_3C_3(OC_2H_5)_3$, Isocyanursäureäthyläther	276°
$NCCCl_3$, Trichloracetonitril	84°
$NCCCl_2OC_2H_5$, Dichloräthoxylacetonitril	161°.

Dagegen :

$NCCCl(OC_2H_5)_2$, Monochlordiäthoxylacetonitril	. .	161⁰
$NCC(OC_2H_5)_3$, Triäthoxylacetonitril	. . . . .	161⁰.

Hiernach wird einerseits durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl in sehr vielen Fällen keine Aenderung des Siedepunkts der Verbindung hervorgerufen, andererseits aber ist Chlor bei manchen anderen Verbindungen mit der Aethoxylgruppe gleichwerthig. Diefs findet namentlich bei den von Bauer dargestellten Körpern statt : sobald in denselben erst einmal ein Chloratom durch Aethoxyl ersetzt ist, bewirkt der Austausch des zweiten keine Aenderung des Siedepunkts mehr.

A. Bartoli (1) hat bezüglich der *Beziehung des kritischen Punkts zum Siedepunkt* gezeigt, dafs constante Unterschiede beider, wie sie Pawlewski (2) für die Ester zu 182,3⁰ und für Kohlenwasserstoffe zu 163⁰ und Nadejdine (3) für Kohlenwasserstoffe zu 156,6⁰ abgeleitet hat, sich auch ergeben, wenn man die einem beliebigen anderen Drucke, z. B. von 60 mm entsprechenden Siedepunkte einsetzt.

Nach Untersuchungen von W. Ramsay und S. Young (4) erlangt der Dampf von *Aethylalkohol* in Berührung mit flüssigem seine *normale Dichte* bei 50⁰ und läfst bei niedrigerer Temperatur kein Bestreben zum Steigen der Dichte erkennen. Der *kritische Punkt* liege bei 243,6⁰ bei einem Druck von nahezu 48900 mm, während das Volum von 1 g der kritischen Flüssigkeit nahezu 3,5 ccm beträgt.

Nach A. Bartoli und E. Stracciati (5) ist die Formel von Mendelejeff (6) für die *Ausdehnung von Flüssigkeiten* durchaus ungenau und die von Thorpe und Rücker (7) für die *Berechnung der kritischen Temperatur aus der Ausdehnung* gegebene gleichfalls; für Temperaturen oberhalb des gewöhnlichen Siedepunkts umsomehr, je mehr die Temperaturen steigen.

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 540 bis 543. — (2) JB. f. 1882, 110; f. 1883, 135. — (3) JB. f. 1883, 134. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 329 bis 330. — (5) Gazz. chim. ital. **14**, 527 bis 539; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **9**, 510 bis 511. — (6) JB. f. 1884, 185. — (7) JB. f. 1884, 199.

Dieselben geben ein Annäherungsverfahren zur Berechnung der kritischen Temperatur T_c, unter der Voraussetzung, daſs die Van der Waals'sche (1) Gleichung gilt $\frac{1}{V_c} \cdot \frac{dV}{dt} T_c = \text{Const.}$

A. Bartoli und E. Stracciati (2) haben die *kritische Temperatur und die Molekularvolume der Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n+2} *aus dem Pensilvanischen Petroleum* bestimmt. Die Grenzen, zwischen denen die einzelnen Fractionen übergingen, steigen bis zu 4° und sind demgemäſs die einzelnen Substanzen, von C_5H_{12} bis $C_{16}H_{34}$, nicht als rein zu betrachten. Aus den gesammten Beobachtungen werden für die aufsteigende Reihe folgende Schlüsse gezogen : 1) Die mittleren *Ausdehnungs*coëfficienten zwischen 0 und 30° und 0° und dem Siedepunkt nehmen regelmäſsig ab. 2) Die *Molekularvolume* bei der Siedetemperatur unterscheiden sich von den nach Kopp berechneten. Einem Zuwachs von CH_2 entspricht nicht ein constanter Zuwachs des Molekularvolums. 3) Die *Capillaritätsconstanten*, gemessen bei gewöhnlicher Temperatur, nehmen regelmäſsig ab. 4) Die *Reibungscoëfficienten* wachsen schnell und regelmäſsig. 5) Die *Brechungsindices* wachsen. 6) Die *specifischen Wärmen* bleiben constant. 7) Die Körper *leiten nicht den Strom* und haben specifische Inductionscoëfficienten, die nahezu dem Maxwell-schen Gesetz entsprechen.

A. Nadejdin (3) benutzt zur Bestimmung der *kritischen Temperatur* in dunklen Röhren, und zwar bei *Untersalpetersäure, Brom, Jod* und *Wasser*, die Eigenschaft, daſs bei der kritischen Temperatur das specifische Volumen von Flüssigkeit und des Dampfes gleich ist, auf welche Er die Construction eines *Differentialdensimeters* gründet. Mittels dieses fand Er :

Substanz	Siedepunkt	Barometerstand	Krit. Temp.	Krit. Vol.
Untersalpersäure	22,5°	750,4 mm	171,2°	2,20 *)
Brom	58,4	749,0	302,2	2,70
Wasser	100	—	358,1	2,33
Jod	—	—	über 400°	—

*) Das Volum bei 0° als Einheit genommen.

(1) Vgl. JB. f. 1880, 61. — (2) Gazz. chim. ital. **14**, 548 bis 553; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. **9**, 697 bis 699. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 721 bis 723.

P. Wulf (1) hat bei Versuchen über *fractionirte Destillation* zur Bestimmung der procentischen Zusammensetzung der Destillate die von H. Landolt (2) aufgestellte optische Analyse benutzt, indem Er die Brechungsexponenten bestimmte, die Temperatur t bei der Ablesung des Winkels der kleinsten Ablenkung α beobachtete und bei derselben Temperatur das specifische Gewicht d bestimmte. Die angewandten Substanzen hatten in reinem Zustande für sich folgende bezügliche Eigenschaften, wenn der brechende Winkel des Prismas δ war :

	α	δ	n	t	d	$\frac{n-1}{d}$
Aethylalkohol	25°30′	59°53′	1,3585	26,8°	0,7894	0,4541
Amylalkohol	29°25′	„	1,4081	19,0°	0,8129	0,5020
Chloroform	31°59′	„	1,4396	26,6°	1,4678	0,2995
Aethylenchlorid	32°5′	„	1,4408	25,2°	1,2461	0,3537
Benzol	37°6′	59°52′	1,5005	19,8°	0,8805	0,5684
Toluol	36°48′	„	1,4932	16,6°	0,8695	0,5717.

Die Versuche mit Mischungen von *Aethylalkohol* (Siedepunkt 78,5°) und *Amylalkohol* (Siedepunkt 131,5°) bestätigten die Angabe Aldenkortt's (3), wonach der niedriger siedende Körper weit schwerer rein zu erhalten ist, als der weniger flüchtige. Mischungen von *Aethylenchlorür* (Siedepunkt 84,2°) und *Chloroform* (Siedepunkt 61,5°) lassen sich durch fractionirte Destillation nur sehr schwierig trennen. Dennoch ist die Ausbeute bei der wenig zeitraubenden „Restmethode“ keineswegs unbedeutend. Bei einem Gemische gleicher Theile von *Alkohol* und von *Benzol* überwiegt in den ersten Antheilen des Destillates nicht der Alkohol, sondern das Benzol, während die letzten Antheile verhältnifsmäfsig wenig Benzol enthalten. Ferner ergab sich, besonders aus der Erniedrigung des Siedepunktes, dafs beide Flüssigkeiten ein Gemisch geben müssen, aus dem durch Destillation beide Körper nicht getrennt werden können, was für 34 Thle. Alkohol auf 36 Thle. Benzol zutrifft. Das

(1) Im Ausz. Chem. Centr. 1885, 817 bis 818, aus Inaugural-Dissertation 26. Juni 1885, Berlin. — (2) JB. f. 1865, 680 bis 684. — (3) JB. f. 1866, 35 und Inaugural-Dissertation, Bonn, 1865.

Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Benzol siedete bei 68 bis 69,8°. Andererseits stellte es sich heraus, daſs, je nachdem der eine oder der andere Körper im Ueberschuſs vorhanden war, sowohl der Alkohol als auch das Benzol im Rückstande blieben und vollständig rein erhalten werden konnten, eine Erscheinung, die im Gegensatze steht zu den herrschenden Ansichten von der fractionirten Destillation. Dieses eigenthümliche Verhalten findet sich bei Mischungen von *Alkohol* und *Toluol* wieder. Ein Gemisch von gleichen Theilen fängt schon bei 77° zu sieden an; ein Gemisch von 64,8 Thln. Alkohol und 32,2 Thln. Toluol ist durch Destillation nicht zerlegbar. Jedoch scheint dieses Verhalten nicht die Folge chemischer, sondern physikalischer Wirkungen zu sein.

M. J. Lazarus (1) ging von der von Alex. Naumann (2) beobachteten Thatsache aus, daſs mit Wasser nicht mischbare *Flüssigkeiten* im Wasserdampfstrom bei Temperaturen sieden, welche stets unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, um durch *fractionirte Destillation im Wasserdampfstrom* zwei Flüssigkeiten von einander zu trennen, von welchen die eine leicht flüchtig war, während sich die andere schon bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzte. Die Möglichkeit der Fractionirung im Wasserdampfstrom wurde erprobt an Flüssigkeitsmischungen von *Toluol* und *Nitrobenzol*, von *Benzol* und *Nitrobenzol*, von *Nitrobenzol* und *Toluol*, von *Toluol* und *Xylol*, von *Benzol* und *Schwefelkohlenstoff*, von *Terpentinöl* und *Nitrobenzol*. Die erste Mischung z. B. lieferte folgendes Ergebniſs :

25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol.

Fraction	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Gehalt an Nitrobenzol
1.	90 bis 95°	21 ccm	19 ccm	—
2.	95 bis 98°	6 „	3,5 „	—
3.	98°	23 „	—	23 ccm.

Wiedergewonnen wurden 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Ein Gemisch von 25 ccm *Anilin* und 25 ccm *Nitrobenzol* de-

(1) Ber. 1885, 577 bis 579. — (2) JB. f. 1877, 59; Ber. 1877, 1421, 1819, 2014, 2099.

stillirte im Wasserdampfstrom bei 98° und wurde in zwei Fractionen von je 25 ccm aufgefangen. Die erste Partie enthielt 15 ccm Anilin und 10 ccm Nitrobenzol, die zweite 10 ccm Anilin und 15 ccm Nitrobenzol. *Benzol* und *Toluol* ließen sich auch bei Anwendung größerer Mengen nicht scharf trennen. Sonach lassen sich Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nicht allzu nahe bei einander liegen, durch die Fractionirung im Wasserdampfstrom ganz gut von einander trennen. Dieses Verfahren ist denn auch im Victor Meyer'schen Laboratorium und zwar mit Erfolg angewendet worden zur Scheidung von *Jodthiotolen* und *Toluol*, sowie von *Jodthioxen* und *Xylol*, da die beiden Jodverbindungen schon bei verhältnißmäßig niedrigen Temperaturen zersetzlich sind.

F. Rasiński (1) knüpft hieran eine vorläufige Mittheilung über die *fractionirte Destillation des bakischen Erdöls im Wasserdampfstrom*, bei welcher Er die bei der gewöhnlichen Destillation von Mendelejew (2) beobachtete Unstetigkeit im Anwachsen der specifischen Gewichte der Fractionen auch bei dieser Methode feststellen konnte.

Sp. U. Pickering (3) hat die *Lösungswärme des Kaliumsulfats* in 420 Mol. Wasser für verschiedene auf 20°, 100°, 200° erwärmte und zur Rothgluth erhitzte Proben nicht sehr von einander verschieden im Mittel zu — 6167 cal bei 22,8° gefunden. Berthelot giebt — 5950, Thomsen — 6010 cal; Beide wandten jedoch nur 200 Mol. Lösungswasser an. — Derselbe hat die *Lösungswärme des Lithiumsulfates* für verschiedene zwischen 100 bis 110° und bei 200° getrocknete und eine nachher geschmolzene und dann gepulverte Probe nahe übereinstimmend im Mittel zu 6514 cal bei 22,8° gefunden. Thomsen giebt für 19° und 200 Mol. Lösungswasser 6229 cal. In beiden Fällen scheint sonach nur eine einzige Salzmodification vorzuliegen.

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 428 bis 430. — (2) JB. f. 1883, 1757. — (3) Chem. Soc. J. **47**, 98 bis 99; vgl. JB. f. 1884, 202.

Derselbe (1) hat folgende *Lösungswärmen des Magnesiumsulfats* bestimmt :

$MgSO_4 . H_2O$	in 420 H_2O bei 22,2° . . .	12131
$MgSO_4$	" " " " "	20765
$MgSO_4 . 7 H_2O$	" " " " "	— 3915.

Die verschiedenen Proben von $MgSO_4 . H_2O$ waren durch Trocknen von $MgSO_4 . 7 H_2O$ bei 115°, 135°, 155° und 165° erhalten worden und soweit sie einen Ueberschufs von Wasser enthielten wurden die Versuchswerthe corrigirt unter der Annahme, dafs bei der Aufnahme der 6 weiteren Moleküle Wasser die Wärmeentbindung der Wassermenge proportional sei. Das wasserfreie Salz löst sich rasch in Wasser, das Monohydrat nur langsam unter vorheriger milchiger Trübung; daher bilde sich das Monohydrat nicht als erstes Product der Hydratation.

W. A. Tilden (2) hat den *Einflufs der Temperatur auf die Lösungswärme der Salze* in Wasser untersucht, in der ursprünglichen Absicht, zu erfahren, in welchem Zustand sich das Natriumsulfat oberhalb 34° in Lösung befindet, welches nach de Coppet (3) bei beträchtlich über 34° gelegenen Temperaturen in Berührung mit Wasser Wärme entbindet. Mit *Natriumsulfat* wurden drei Versuchsreihen ausgeführt; mit Salz A, welches vier Tage vorher zur Rothgluth, nicht zur Schmelzung, erhitzt worden war; mit Salz B, welches einen Tag vorher zur Rothgluth erhitzt worden war; mit Salz C, welches gefällt und bei 120° getrocknet worden war. Nachstehend folgen die Mittelwerthe aus den Einzelbeobachtungen :

Lösungswärme des *Natriumsulfats* Na_2SO_4 in 100 Mol. Wasser.

Temp.	A	B	C
31°	—	1270	—
32	—	—	1146
33	1387	—	—

(1) Chem. Soc. J. **47**, 100 bis 104. — (2) Chem. News **52**, 111 bis 112, 161 bis 162; Lond. R. Soc. Proc. **38**, 401 bis 414. — (3) JB. f. 1874, 43; Compt. rend. **79**, 167; JB. f. 1879, 125; Ber. 1879, 248; vgl. auch Pickering, JB. f. 1884, 202 und diesen JB. S. 161.

Temp.	A	B	C
35°	1412	—	—
40	1494	—	—
44	1494	1703	—
45	—	1713	1340
60	—	—	1869
64	—	2020	1945
58	—	2216	—

Hiernach beeinflufst die Art der Vorbereitung des Salzes das Ergebnifs beträchtlich. Zudem nimmt in jeder Reihe die Lösungswärme stufenweise zu. Letzteres läfst sich voraussehen unter Anwendung der Formel (1) $Q_\tau = Q_t + U - V$, worin Q_τ und Q_t die Wärmeentwickelungen bei den Temperaturen τ und t, U die Summe der Wärmecapacitäten von Salz und von Wasser, V die Wärmecapacität der Lösung zwischen τ^0 und t^0 bedeuten. Die Vergleichung der sonach für höhere Temperaturen berechneten Werthe, aus den für niedere beobachteten, mit den unmittelbar beobachteten läfst auf die Constitution des gelösten Salzes keine sicheren Schlüsse zu. *Natriumcarbonat* wurde zur Rothgluth erhitzt während Zeiten, welche von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen schwankten. Wenn auch hierin einige Unregelmäfsigkeiten der Ergebnisse begründet sein mögen, so zeigt sich doch im Ganzen eine Zunahme der Lösungswärme mit steigender Temperatur :

Lösungswärme des *Natriumcarbonats* Na_2CO_3 in 100 Mol. Wasser.

Annähernde Temp.	Lösungswärme
22°	6322
35 bis 40°	6842
40 „ 45°	6769
50 „ 55°	6958.

Lösungswärme des *Kaliumsulfats* K_2SO_4 in 100 Mol. Wasser.

Annähernde Temp.	Lösungswärme
15°	— 5338
24°	— 5192
37°	— 4886
45°	— 4730.

(1) Nach ursprünglich von Person (Ann. chim. phys. [3] **33**, 449; JB. f. 1850, 55; f. 1851, 57) aufgestellten Sätzen, welche näher erläutert wurden von Berthelot (Ann. chim. phys. [4] **6**, 296 bis 328, 329; Compt. rend. **78**, 1722 bis 1730; JB. f. 1865, 49; f. 1874, 77).

Lösungswärme von *Kaliumnitrat* KNO_3 in 100 Mol. Wasser.

Annähernde Temp.	Lösungswärme
15°	— 7967
34°	— 7814
53°	— 7541.

Lösungswärme von *Natriumnitrat* $NaNO_3$ in 100 Mol. Wasser.

Annähernde Temp.	Lösungswärme
16°	— 4786
54°	— 4255.

Bei allen wasserfrei krystallisirenden Salzen findet ein Energieverbrauch statt, von welchem der Unterschied der Wärmecapacitäten der Materialien und der aus ihnen hervorgehenden Lösung keine Rechenschaft giebt.

Lösungswärme des *Natriumsulfats* $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ in 190 Mol. Wasser.

Annähernde Temp.	Lösungswärme
15°	— 18035
34°	— 660
48°	+ 223.

Lösungswärme des *Natriumcarbonats* $Na_2CO_3 . 10 H_2O$ in 180 Mol. Wasser.

Annähernde Temp.	Lösungswärme
13°	— 14714
34°	— 1288
39°	— 446
47°	— 91
48°	+ 311.

Der rasche Abfall der Wärmeabsorption bei diesen zwei vorstehenden Salzen kann keinenfalls durch die Wärmecapacitätsverhältnisse seine Erklärung finden, welchen Werth man auch für die specifische Wärme der festen Salze für zutreffend halten mag.

A. Potier (1) macht eine kurze Bemerkung zur Theorie der *Kältemischungen*.

A. Müller (2) giebt folgende *Bildungswärmen von Aminsalzen* in verdünnten Lösungen :

(1) Compt. rend. **101**, 998. — (2) Bull. soc. chim. [2] **43**, 213 bis 217.

Base	$2 NR_3 . HCl$	$(NR_3) . 2 CO_3H_2$	$(NR_3)_2 . 2 CO_3H_2$
Ammoniak	24900	12300	19400
Monomethylamin	26100	16000	18000
Dimethylamin	23200	12600	15800
Trimethylamin	17500	8300	9700
Amylamin	27400	16400	19400.

E. Werner (1) hat die *gebromten Phenole* auf ihre *Schmelzwärme, specifische Wärme* und *Neutralisationswärme* untersucht (2). Das *Monobromphenol* siedet unter einem Druck von 28 mm bei 137°, das aufgefangene Destillat bleibt im Zustande der Ueberschmelzung bis zu 12°, erstarrt aber bei heftiger Bewegung und besonders beim Einbringen eines Krystalls von Monobromphenol. Der *Schmelzpunkt* liegt bei 64°. Die *Schmelzwärme* ergab sich nach dem Auflösungsverfahren für 1 Molekül bei 13° zu 3010, gegen 64° zu 3655 und 3440 cal. Die *specifische* Wärme wurde gefunden für den flüssigen Zustand zwischen 18° und 77° zu 0,3157, was die Molekularwärme 54,6 ergiebt, für den festen Zustand zwischen 13,5° und 51,5° zu 0,2640, was die Molekularwärme 45,7 ergiebt. Die *Neutralisationswärme* durch Natron wurde gefunden für das flüssige Monobromphenol gegen 13° zu 7430, für das feste gegen 11° zu 4423, für das gelöste zu 8095 cal. Die *Löslichkeit* betrug 14,22 g in 1 Liter bei 15°. Die *Lösungswärme* ergab sich unmittelbar zu —3153 cal bei 15° und nach dem Neutralisationsverfahren zu —3670 cal. — Das *Dibromphenol* siedet unter 47 mm Druck bei 154° und *schmilzt* bei 40°. Die *Neutralisationswärme* durch Natron beträgt für das flüssige +8458 cal gegen 12°, für das feste 4931 cal gegen 12°. Demnach ist die *Schmelzwärme* eines Moleküls bei 12° gleich —3527 cal. Die *specifische Wärme* des flüssigen, überschmolzenen, Dibromphenols wurde zwischen 18,5° und 73° beobachtet zu 0,2436, was die Molekularwärme 61,4 ergiebt. Die *Löslichkeit* beträgt 1,94 g in 1 Liter bei 15°. — Das Tribromphenol *schmilzt* bei 92°. Die *Neutralisationswärme* durch

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 218 bis 221. — (2) Bezüglich der Bildungswärmen siehe Berthelot und Werner, JB. f. 1884, 225.

Natron beträgt für das feste 5411 cal gegen 13°. Die *Löslichkeit* beträgt 0,07 g in 1 Liter bei 15°.

Berthelot und Werner (1) haben die *Neutralisationswärmen der mehrwerthigen Phenole* bestimmt :

Resorcin $C_6H_6O_2$ = 112 g; *Lösungswärme* . . . — 3240 cal;

$C_6H_6O_2$ (1 Mol. in 3 *l*) +	1/2 Na_2O (1 *l*), gegen 10° . . .	+ 4182	+ 8226
+ 2 tes	„ „ . . .	+ 4044	
+ 3 tes	„ „	+ 3881	+ 7359
+ 4 tes	„ „	+ 3478	
+ 5 tes	„ „	+ 705	+ 705.
+ 6 tes	„ „	+ 000	

Orcin $C_7H_8O_2$ = 124 g; *Lösungswärme* . . — 2370 cal; des Hydrats $C_7H_8O_2$, H_2O gegen 11° . . . — 5430 cal; Bildungswärme des Hydrats . . . + 3060 (Wasser flüssig), + 1630 (Wasser fest);

$C_7H_8O_2$ (3 *l*) +	1/2 Na_2O (1 *l*), bei 10° . . .	+ 4219	+ 8246
+ 2 tes	„ . . .	+ 4027	
+ 3 tes	„ . . .	+ 3822	+ 7029
+ 3 tes	„ . . .	+ 3207	
+ 4 tes	„ . . .	+ 425	+ 425.
+ 5 tes	„ . . .	+ 000	

Hydrochinon $C_6H_6O_2$ = 110 g; *Lösungswärme* . . . — 4180 cal;

$C_6H_6O_2$ (6 *l*) +	1/2 Na_2O (2 *l*), gegen 11° . . .	+ 8001	+ 15560.
+ 2 tes	„ . . .	+ 6361	
+ 3 tes	„ . . .	+ 1199	
+ 4 tes	„ . . .	+ 000	

Brenzcatechin $C_6H_6O_2$ = 111 g; *Lösungswärme* . . . — 2920 cal;

$C_6H_6O_2$ (6 *l*) +	1/2 Na_2O (2 *l*), bei 11° . . .	+ 6250	+ 8267.
+ 2 tes	„ . . .	+ 1405	
+ 3 tes	„ . . .	+ 605	

Phloroglucin $C_6H_6O_3$ = 126 g; *Lösungswärme* . . . — 1640 cal; des Hydrats . . . — 6680 cal;

$C_6H_6O_3$ (12 *l*) +	1/2 Na_2O (2 *l*), bei 11° . . .	+ 8347	+ 18269.
+ 2 tes	„ . . .	+ 8386	
+ 3 tes	„ . . .	+ 1536	
+ 4 tes	„ . . .	+ 0000	

Pyrogallol $C_6H_6O_3$ = 126 g; *Lösungswärme* . . . — 3710 cal;

$C_6H_6O_3$ (12 *l*) +	1/2 Na_2O (2 *l*), bei 11° . . .	+ 6397	+ 13804.
+ 2 tes	„ . . .	+ 6386	
+ 3 tes	„ . . .	+ 1021	
+ 4 tes	„ . . .	+ 0000	

(1) Bull. Soc. chim. [2] 43, 539 bis 543; Compt. rend. 100, 586 bis 591.

Berthelot (1) hat die thermische Wirkung der *Alkalien auf Phenole* von gemischter Function und verwandte Verbindungen untersucht.

I. *Phenolalkohole* :

1. *Saligenin* $C_7H_8O_2$ (1 Mol. in 40 *l*)
+ $^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 4 *l*), bei 18° . . . + 6220,
+ 2tes „ . . . + 0.

Die *Lösungswärme* von Saligenin in Wasser wurde bei 18° für 1 Molekül gefunden zu — 3180 cal. Die obigen Zahlen entsprechen der Phenolfunction; die alkoholische Function tritt in so verdünnten Flüssigkeiten nicht hervor.

II. *Phenolaldehyde* :

1. *Salicylaldehyd* $C_7H_6O_2$ (1 Aeq. in 40 *l*)
+ $^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 4 *l*), bei 17,3° . . . + 8010,
+ 2tes „ . . . + 0.

Die Lösungswärme des Salicylaldehyds in Wasser ist sehr gering.

2. *Paraoxybenzoësäurealdehyd* $C_7H_6O_2$ (1 Aeq. in 40 *l*)
+ $^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 4 *l*), bei 17,8° . . . + 9120,
+ 2tes „ . . . + 0.

Die *Lösungswärme des Paraoxybenzoësäurealdehyds* wurde bei 18° für 1 Molekül gefunden zu — 4900 cal. — Zur genaueren Beurtheilung der beiden nächstvorstehenden Erscheinungen wurde die wässerige Lösung des *Benzaldehyds* C_7H_6O mit Natronlösung behandelt, wobei + 200 cal entwickelt wurden, welche Wärmemenge kaum die Versuchsfehler überschreitet. Eine verdünnte Lösung von Benzaldehyd wirkt also auf Alkali, wenigstens sofort, nicht nennenswerth ein. Beide obigen Aldehyde zeigen also Phenolfunction.

III. *Dioxybenzoësäuren* :

1. *Protocatechusäure* $C_7H_6O_4$ (1 Aeq. in 40 *l*)
+ $^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 4 *l*), bei 17° . . . + 12900,
+ 2tes „ . . . + 7630,
+ 3tes „ . . . + 90;
zusammen + 20620.

(1) Compt. rend. **101**, 541 bis 546, 651 bis 656.

Die Protocatechusäure verhält sich also in verdünnter Lösung zugleich wie eine einbasische Säure und wie ein einwerthiges Phenol, entsprechend seiner Beziehung zum Pyrocatechin, welches zur Orthoreihe der Phenole gehört und den Basen gegenüber als einatomig fungirt (1).

IV. *Trioxybenzoësäuren* :

1. *Gallussäure* $C_7H_6O_5$ (1 Aeq. in 40 *l*)
+ ½ Na_2O (1 Aeq. in 4 *l*), bei 17° . . . + 13120,
+ 2tes „ . . . + 7250,
+ 3tes „ . . . + 6040,
+ 4tes „ . . . + 2650,
+ 5tes „ . . . + 1010,
+ 30070;
+ ½ K_2O (1 Aeq. in 4 *l*) . . . + 13170,
+ 2tes „ . . . + 7070,
+ 3tes „ . . . + 6230,
+ 4tes „ . . . + 3010,
+ 5tes „ . . . + 520,
+ 30000.

Hiernach verhält sich die Gallussäure zugleich wie eine einbasische Säure und wie ein zweiatomiges Phenol, wenn sich auch die Einwirkung darüber hinaus verlängert, zweifelsohne durch eine Compensation zwischen der zersetzenden Wirkung des Wassers auf die zweibasischen Phenate und dem Einfluſs überschüssigen Alkalis. Die *Lösungswärme* der wasserhaltigen Gallussäure $C_7H_6O_5, H_2O$ wurde bei 17° zu — 7060 cal gefunden.

V. *Additionsderivate* :

1. *Chinasäure*; die *Lösungswärme* in 100 Thl. Wasser bei 17,3° wurde gefunden zu — 3045 cal.

$C_7H_{12}O_6$ (1 Aeq. in 16 l)
+ ½ K_2O (1 Aeq. in 2 *l*), bei 17,5° . . . + 13400;
„ + ¼ Na_2O „ bei 17° . . . + 6540 } + 13230.
+ 2tes „ „ . . . + 6540 }

Ein zweites und ein drittes Aequivalent gaben keine merkenswerthe Wärmewirkung. Daher besitzt die Chinasäure keine

(1) Vgl. diesen JB S. 166.

Phenolfunction. Eine alkoholische Function ist in so verdünnten Flüssigkeiten nicht wahrnehmbar.

2. *Camphorsäure* $C_{10}H_{16}O_4$ (1 Aeq. in 40 *l*)

+ $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 4 *l*), bei 17,7°	...	+ 13570,
+ 2tes „	...	+ 12700,
+ 3tes „	...	+ 470;
		+ 26740.

Diese ist daher eine zweibasische Säure ohne Phenolfunction. Durch vorstehende Arbeit wollte Berthelot einen Beitrag liefern zur Beurtheilung der Stellung (am Benzolkern) aus thermochemischen Erscheinungen (1). — *Annissäure* oder *Methylparaoxybenzoësäure* $C_8H_8O_3$:

1 Mol. beim Lösen in einer äquivalenten Menge Natron, bei 18,8° ... + 5125;

der Zusatz eines zweiten Aequivalents Alkali entwickelt keine merkliche Wärmemenge. — *Salicylsäure-Methyläther*, aus Wintergrünöl $C_8H_4O_3$:

1 Mol. beim Lösen im 1ten Aeq. Alkali, bei 17,9°	...	+ 4000
+ 2tes „	...	+ 200
		+ 4200.

Mandelsäure, Benzylaloameisensäure $C_8H_8O_3$:

Lösungswärme, in 500 Thl. Wasser bei 18°	...	— 3090 cal
Lösung (1 Mol. in 8 *l*) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 2 *l*)	...	+ 6740
+ 2tes „	...	+ 6880
+ 3tes „	...	+ 240
		+ 13860.

Vanillin oder Methylprotocatechusäurealdehyd $C_7H_8O_3$:

Lösungswärme, in 200 Thl. Wasser bei 13,7°	...	— 5200;
1 Mol. (in 30 *l*) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 5 *l*)	...	+ 9260,
+ 2tes „	...	+ 0.

Das Vanillin verhält sich demnach wie ein einatomiges Phenol. *Vanillinsäure* oder Methylprotocatechusäure $C_8H_8O_4$:

Lösungswärme, in Wasser bei 13,9° (indirect gemessen)	...	— 5160;
1 Mol. (fest) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 35 *l*)	...	+ 7480;

(1) Vgl. diesen JB. S. 166, 168, 172, 173.

1 Mol. (gelöst) + $^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 35 *l*) ... + 12640,
+ 2tes " ... + 9740,
+ 3tes " ... + 1370.

Piperonal, Aldehyd der Methylenoprotocatechusäure, $C_8H_6O_3$, löst sich langsam in Natronlauge ohne bemerkenswerthe Wärmewirkung. — *Piperonylsäure* oder Methylenoprotocatechusäure $C_8H_6O_4$:

1 Mol. + $^1/_2 Na_2O$ (verd.), bei 16,1° ... + 3900,
+ 2tes " ... + 300,
+ 4200.

Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$:

1 Mol. + $^1/_2 Na_2O$ (in 8 *l*), bei 16° ... + 2540,
+ 2tes " ... + 0.

Veratrumsäure $C_9H_{10}O_4$:

1 Mol. langsam sich lösend in $^1/_2 Na_2O$, bei 12,4° ... + 6900,
+ 2tes " ... + 0.

Anisaldehyd oder Methylparaoxybenzylaldehyd $C_8H_8O_2$ sowie *Anisalkohol* oder Methylparaoxybenzylalkohol $C_8H_{10}O_2$ gaben beim Behandeln mit Natronlösung keine Wärmeentwickelung. *Anisol* oder Methylphenoläther C_7H_8O sowie *Anethol* $C_{10}H_{12}O$ waren unlöslich in Natronlauge. — *Salicin* $C_7H_6O(C_6H_{12}O_6)$ = 286 g :

Lösungswärme in 120 Thl. Wasser bei 17,7° ... — 2930;

die Behandlung mit Natronlauge gab keine merkliche Wärmeentwickelung, entsprechend dem Verhalten des Saligenins (1). *Eugenol*, kaum löslich in Wasser :

1 Mol. beim Lösen in $^1/_2 Na_2O$ (1 Aeq. in 2 *l*) ... + 5770,
+ 2tes " ... + 860,
+ 3tes " ... + 0
+ 6630.

Dasselbe ist daher ein einatomiges Phenol. — *Toluolsulfosäure* $C_7H_8SO_3$ verhält sich wie eine einbasische Säure :

$C_7H_7KSO_3$, H_2O (fest) beim Lösen in 60 Thl. Wasser, bei 11,5° ... — 5020;
Lösung beim Behandeln mit K_2O (1 Aeq. in 2 *l*) ... 0.

(1) Dieser JB. S. 167.

Ebenso gab *benzolsulfos.* Natrium in Lösung mit Natron nur eine sehr schwache Wärmewirkung.

Derselbe (1) hat die thermische Untersuchung von *Phenolen* weiter ausgedehnt. — *Parakresol*, in grofsen Krystallen C_7H_8O :

Lösungswärme in 90 Thl. Wasser bei 11,4° . . . — 2080;
1 Mol. (gelöst) + ½ Na_2O (1 Aeq. in 10 *l*) . . . + 7790 } + 8190.
+ 2tes „ . . . + 400 }

Orthokresol, blätterig-strahliche Masse :

Lösungswärme bei 11,4° . . . — 2130;
1 Mol. (gelöst) + ½ Na_2O (1 Aeq. in 10 *l*) . . . + 7640 } + 8270.
+ 2tes „ . . . + 430 }

Thymol, aus Thymianöl $C_{10}H_7O_2$:

1 Mol., kryst. seit 30 Jahren,
+ 300 ccm Na_2O (1 Aeq. in 2 *l*), bei 11,2° . . . + 5730.

In einer äquivalenten Menge Natron dauert die Lösung zu lange, doch konnte festgestellt werden, dafs ein weiteres Aeq. Natron eine unwesentliche Wärmewirkung giebt. Frisch geschmolzenes oder gefälltes Thymol gab andere Werthe. Durch Behandeln alkalischer Thymollösungen mit Chlorwasserstoff wurden die niedrigen Zahlen 2900 und 3060 erhalten. — *α-Naphtol* $C_{10}H_8O$:

1 Mol. (fest)
+ ½ Na_2O (1 Aeq. in 8 *l*), bei 12,2° sich langsam lösend . . + 2840 } + 3040.
+ 2tes „ . . 200 }

β-Naphtol :

1 Mol. (fest)
+ ½ Na_2O (1 Aeq. in 8 *l*), bei 12,2° sich rasch lösend . . . + 2190 } + 2190.
+ 2tes „ . . . + 0 }

Grünes Chinon :

Lösungswärme des Chinons $C_6H_4O_2$ bei 13° . . . . — 4000;
„ „ Hydrochinons $C_6H_6O_2$ „ „ . . . . — 4155.

Die *Bildungswärme des grünen Chinons* aus Lösungen von Chinon und Hydrochinon ist folgende :

$C_6H_4O_2$ (gelöst) + $C_6H_6O_2$ (gelöst) = $C_6H_4O_2$, $C_6H_6O_2$ (gelöst) . . . + 500,
„ + „ = $C_6H_4O_2$, $C_6H_6O_2$ (kryst.) . . . + 17200;
$C_6H_4O_2$ (kryst.) + $C_6H_6O_2$ (kryst.) = kryst. grünes Chinon . . . + 900.

(1) Compt. rend. **101**, 687 bis 690.

Ein Theil grünes Chinon verlangt zur Lösung 300 Thl. Wasser von 14°. Auf *Anthrachinon*, *Oxanthracen*, *Phenanthrenchinon* sind die Alkalien ohne thermische Wirkung; *Phloron* löste sich kaum. — *Alizarin* $C_{14}H_8O_4$, zweiatomiges Phenol :

$C_{14}H_8O_4$ (kryst.) +	$^1/_2$ Na_2O (verd.), bei 18,3°	. . . + 5150		
	+ 2tes „	. . . + 640		+ 5790.
	+ 3tes „	. . . + 0		

Alizarin hat demnach sehr verdünnten Alkalien gegenüber nur *eine* Phenolfunction wie Brenzcatechin und andere Phenole der Orthoreihe.

Berthelot und Werner (1) haben die *Neutralisationswärme* der *Oxybenzoësäuren* und Berthelot (2) diejenige weiterer Säuren gemessen :

I. *Orthooxybenzoësäure* oder *Salicylsäure*, Schmelzpunkt 155°.

1. $C_7H_6O_3$ (1 Mol. in 69 *l*) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 6,9 *l*), bei 10° . . . + 12910,
   + 2tes „ „ . . . + 810,
   zusammen + 13700;
2. Feste Säure + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 4 *l*) . . . + 6560,
   + 2tes „ „ . . . + 2070,
   + 8630;

Daher ist die *Lösungswärme* der Säure . . . — 6850.

II. *Metaoxybenzoësäure*, Schmelzpunkt 194 bis 195°.

			$^1/_2$ Na_2O in 3 *l*
1. $C_7H_6O_3$ (1 Mol. in 60 *l*)			
+ $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 6 *l*) bei 12°		. . + 13180,	. . . + 12800,-
+ 2tes „ „		. . + 8520;	. . . + 8200;
		+ 21700	
+ 3tes „ „			. . . + 700,
+ 4tes „ „			. . . + 000,
			+ 21700.
2. Feste Säure + $^1/_2$ Na_2O (in 4 *l*)			. . . + 7000;
Daher die *Lösungswärme*			. . . — 6180.

III. *Paraoxybenzoësäure*, Schmelzpunkt 208 bis 210°.

1. Entwässerte feste Säure $C_7H_6O_3$
   + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 4 *l*), bei 19° . . . + 7270,

(1) Compt. rend. **100**, 1568 bis 1570. — (2) Compt. rend. **101**, 685 bis 686.

2. Wasserhaltige feste Säure $C_7H_6O_3 . H_2O$

+ $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 4 *l*), bei 19° . . . + 5130;

Daher die Hydratationswärme: $C_7H_6O_3 + H_2O$(flüssig) = $C_7H_6O_3 . H_2O$ . . . + 2140,

" + H_2O (fest) = " . . . + 710.

3. Gelöste Säure, aus entwässerter (1 Mol. in 53,5 *l*)

+	$^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 5,35 *l*), bei 13°	. . . + 12970,
+ 2tes	"	. . . + 9330,
		+ 22300.

4. Gelöste Säure, aus wasserhaltiger (1 Mol. in 60 *l*)

+	$^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 3 *l*), gegen 13°	. . . + 12730,
+ 2tes	"	. . . + 8770,
+ 3tes	"	. . . + 700,
+ 4tes	"	. . . + 000,
		+ 22200;

Daher ist die *Lösungswärme* . . . − 5580.

Die drei isomeren Säuren entwickeln in Lösung mit dem ersten Aequivalent Alkali nahezu die gleiche Wärmemenge. Selbst ihre Lösungswärmen unterscheiden sich wenig. Aber das zweite Aeq. Alkali zeigt mit der Para- und der Metaoxybenzoësäure die Wärmewirkung der Phenole (1), während die Wirkung mit der Orthosäure oder Salicylsäure fast unmerklich ist. Dieser Unterschied entspricht genau demjenigen der drei Oxyphenole (2).

Mellitsäure $C_{12}H_6O_{12}$:

Lösungswärme von 1 Mol. in 24 *l*, bei 20,4° . . . + 3672 cal;

1 Mol. (in 24 *l*) +	$^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 4 *l*)	. . . + 14800	+ 44300
+ 2tes	"	. . . + 14700	
+ 3tes	"	. . . + 14800	
+ 4tes	"	. . . + 13600	+ 39130
+ 5tes	"	. . . + 12900	
+ 6tes	"	. . . + 12630	
		Mittel 13900 . 6	+ 83430.

Mekonsäure $C_7H_4O_7 . 3 H_2O$:

Lösungswärme in 160 Thl. Wasser bei 12,7° . . . − 9100;

1 Mol. (gelöst) +	$^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 2 *l*)	. . . + 14400	+ 28000.
+ 2tes	"	. . . + 13600	
+ 3tes	"	. . . + 8700	+ 9400.
+ 4tes	"	. . . 700	

(1) Vgl. diesen JB. S. 165 und JB. f. 1871, 85; Compt. rend. **73**, 663 ff. — (2) Vgl. diesen JB. S. 166.

Danach ist die Mekonsäure zweibasisch mit einer hinzutretenden, den Phenolen entsprechenden Function. — *Akrylessigsäure* $C_3H_2O(C_3H_4O_2)$ = 114 g :

Lösungswärme in 140 Thl. Wasser, bei 12,7° . . . — 3900;
1 Mol. (gelöst) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 18 *l*) . . . + 12500.

Der Zusatz von weiterer Natronlauge ist fast ohne Wirkung.

Colson (1) hat die *Bildungswärme* einiger *Phtalate* bestimmt :

Lösungswärme der Orthophtalsäure, in 170 Thl. Wasser, gegen 15°	. . . — 4870 cal
„ des Natrium-Ortho-Phtalats $C_8H_4Na_2O_4$	. . . + 240
„ „ „ Meta- „ „	. . . — 800
„ „ „ Para- „ „	. . . — 600.

Meta- und Paraphtalsäure sind kaum löslich. Die Neutralisation der festen Phtalsäuren durch einen leichten Ueberschufs von Natronlauge lieferte folgende Bildungswärmen nach der Umsetzung $C_8H_6O_4$ (fest) + 2 NaOH (in 4 Litern) = $C_8H_4Na_2O_4$ (gelöst) + 2 H_2O :

für 1 Mol. des gelösten neutralen Ortho-Phtalats	. . . + 22060,
„ „ „ „ „ Meta- „	. . . + 17500,
„ „ „ „ „ Para- „	. . . + 16600.

Hieraus und aus den Lösungswärmen ergiebt sich die Bildungswärme für den festen Zustand :

	Wasser flüssig	Wasser fest
Natrium-Ortho-Phtalat (fest)	+ 31600	+ 28800
„ Meta- „ „	+ 28100	+ 25200
„ Para- „ „	+ 27000	+ 22200.

Durch Fällen der neutralen Natriumphtalate mit Bleinitrat und Silbernitrat unter Beobachtung der Wärmeentwickelungen ergaben sich folgende *Bildungswärmen*, bezogen auf festes Salz einerseits und andererseits auf krystallisirte Säure und festes Metalloxyd :

	des Blei's	des Silbers
Ortho-Phtalat	+ 9720	+ 10260
Meta- „	+ 6850	+ 8400
Para- „	+ 8000	+ 11600.

(1) Compt. rend. **101**, 245 bis 247.

Die sauren Salze lassen sich nicht leicht herstellen, weil die neutralen beim Ansäuren Meta- oder Paraphtalsäure ausscheiden. Dagegen wurde für die lösliche Phtalsäure beobachtet:

1 Mol. Orthophtalsäure (gelöst in 14 Thl. Wasser) + 1 Aeq. Natron . . . + 14700,
+ 2tes „ . . . + 12600,
27300.

De Forcrand (1) hat die *Neutralisationswärme* der *Glyoxylsäure* bestimmt, welcher Er die Formel $C_2H_4O_4$ giebt, wenn dieselbe auch manchmal als $C_2H_2O_3 . H_2O$ geschrieben werde, da man ihr das Wasser nicht entziehen könne ohne Zersetzung:

$C_2H_4O_4$ (1 Aeq. in 2 *l*) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 2 *l*) . . . + 13230,
„ + $^1/_2$ CaO (1 Aeq. in 25 *l*) . . . + 14020,
„ + NH_3 (1 Aeq. in 2 *l*) . . . + 12150.

Ueberschüssiges Natron entwickelt Wärme in neutralen Lösungen von Natriumglyoxylat:

$C_2H_3NaO_4$ (1 Aeq. in 4 *l*) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 2 *l*) . . . + 2010,
($C_2H_3NaO_4$ + $^1/_2$ Na_2O) (1 Aeq. in 6 *l*) + $^1/_2$ Na_2O (1 Aeq. in 2 *l*) . . . + 640.

Diese Wärmemenge entstamme der Aldehydfunction (2) der Glyoxylsäure.

A. Witz (3) hat die Regelung der *Verbrennung detonirender Mischungen mit Leuchtgas* in Betracht gezogen. Aus der genau bekannten Verbrennungswärme des Leuchtgases lassen sich unter Einführung der specifischen Wärmen bei hohen Temperaturen die Explosions-Temperaturen und -Drucke berechnen. Für die nachstehenden Ergebnisse sind die Mischungen bei 0° und unter dem Druck von 1 atm vorausgesetzt.

Mischung von		Bei constantem Volum		Bei constantem Druck	
Leuchtgas	Luft	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
1 Vol.	6 Vol.	2064°	8,6 atm	1596°	6,8 atm
1 „	10 „	1514°	6,5 „	1169°	5,3 „

(1) Compt. rend. **101**, 1495 bis 1498. — (2) Vgl. Berthelot, JB. f. 1871, 87; Compt. rend. **73**, 663 bis 681. — (3) Compt. rend. **100**, 1131 bis 1132.

Diese Werthe sind weniger hoch als man seither annahm; aber sie sind theoretisch gerechtfertigt und stimmen zudem mit Versuchsergebnissen. Clerk konnte mit dem Leuchtgas von Manchester keinen höheren Druck als 7,5 atm beobachten. Dieser unter dem berechneten bleibende Werth mufs dem Wärmeverlust durch die Wände zugeschrieben werden, und ist die Berufung auf die Dissociation nicht gerechtfertigt, nachdem Mallard und Le Châtelier (1) gezeigt haben, dafs Kohlendioxyd und Wasser sich erst gegen 1800° und 2500° bei Explosionserscheinungen dissociiren. Die theoretisch berechneten Temperaturen erklären, warum man nicht in den Cylindern der Gasmotoren das augenblickliche Abbrennen bemerkt, welches zur Entstehung der von Berthelot und Vieille (2) entdeckten Explosionswelle Anlafs giebt. Die Dauer der Verbrennung ist immer bestimmbar; sie schwankt zwischen 0,045 und 0,468 Secunden für die Mischungen von ein Sechstel zu ein Zehntel Leuchtgas mit Luft. Doch hängt diese Dauer auch von dem Umfang der Wandoberfläche und der Bewegung des Gases ab. Langsame Ausdehnung und starke Verdünnung verzögern die Verbrennung, machen dieselbe unvollständig und mindern den Nutzeffect. Witz hat aus der Beobachtung der Ausdehnungscurven der hinter einem mit veränderlicher Geschwindigkeit sich bewegenden Kolben detonirenden Gase auch die Entflammungsgeschwindigkeit der verschiedenen Mischungen bestimmt, indem Er annahm, dafs bei constantem Druck und der der Volumaxe parallelen Ausdehnungslinie die Flamme dem Kolben mit einer der seinigen gleichen Geschwindigkeit folgt. Für die reichsten Mischungen ist die Geschwindigkeit immer unter 1,60 m; sie schwankt zwischen 0,64 bis 0,25 m in Mischungen von 1 Vol. Gas und 9,5 Vol. Luft. Diese Schwankung ist die unvermeidliche Wirkung der Ausdehnungsgeschwindigkeit; Zusammendrückung vermehrt diese Geschwindigkeit wie eine Temperaturerhöhung der Wände. Diese Schlüsse stehen in

(1) JB. f. 1881, 1090; Compt. rend. **93**, 1014. — (2) JB. f. 1883, 150.

Einklang mit den Entdeckungen von Mallard und Le Châtelier(1), Berthelot und Vieille (2), wiewohl zu denselben ganz verschiedene Wege führten. Die abkühlende Wirkung der Wände ist der grofse Regulator der bei den *Gasmotoren* ausgenutzten Explosionserscheinungen (3).

Berthelot und Vieille (4) haben eine Reihe von Untersuchungen über *detonirende Gasmischungen* veröffentlicht. Die Kraft detonirender Gasmischungen hängt von drei Grundgröfsen ab : von der Verbrennungswärme, von dem entwickelten Druck und von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Reaction. Hiernach mufste Berthelot zahlreiche Versuche ausführen zur Erkennung dieser drei Klassen von Werthen. Die allgemeinen Ergebnisse derselben bilden die Grundlage Seiner Schrift „Sur la force des Matières explosives“ (5). Doch wurde die Frage der Drucke weniger vollständig in diesem Werke behandelt, in welche tiefer eingegangen werden mufste, um die angenäherten Werthe der Verbrennungstemperaturen, der specifischen Wärmen und der Dissociation abzuleiten. Berthelot hat diese Arbeit unter Beihülfe von Vieille ausgeführt. Derselbe Gegenstand ist schon in Angriff genommen worden 1867 von Bunsen (6). Mallard und Châtelier (7) haben sich in letzterer Zeit damit auch viel beschäftigt und die endgültigen Ergebnisse mitgetheilt (8). Die Versuchswerthe dieser Forscher weichen nur wenig von denjenigen von Berthelot und Vieille ab, trotz der verschiedenen Versuchsverfahren. Berthelot legt die Gesammtheit Seiner Untersuchungen in mehreren Abhandlungen dar. Die erste handelt von der *Berechnung der Verbrennungstemperaturen, der specifischen Wärme und der Dissociation detonirender Mischungen* und bildet die Fortsetzung einer

(1) JB. f. 1883, 152; f. 1881, 1087. — (2) Dieser JB. S. 177; JB. f. 1882, 56; f. 1881, 1086. — (3) Vgl. JB. f. 1881, 1086, 1087. — (4) Ann. chim. phys. [6] **4**, 13 bis 90. — (5) Zwei Octav-Bände, bei Gauthier-Villars, 1883; vgl. auch JB. f. 1881, 1086; f. 1882, 56. — (6) JB. f. 1867, 39; Ann. Phys. **131**, 161. — (7) Vgl. JB. f. 1883, 152; f. 1881, 1089 ff., 1091; f. 1882, 57. — (8) Ann. des Mines, Ende 1883.

früher (1) veröffentlichten Abhandlung. Die zweite untersucht den *entwickelten Druck* und führt die nachstehenden Ergebnisse auf :

$H_2 + O$	9,80 atm	$C_2N_2 + O_4$	20,96 atm
$H_2 + O + H_2$	8,82	$C_2N_2 + N_2 + {}^3/_2\,O$	17,70
$H_2 + O + 2\,H_2$	8,02	$C_2N_2 + 2\,N_2 + O_4$	14,74
$H_2 + O + 3\,H_2$	7,06	$C_2H_2 + 4\,N_2 + O_4$	12,33
$H_2 + O + O_2$	8,69	$C_2H_2 + O_2$	25,11
$H_2 + O + 3\,O_2$	6,78	$C_2H_2 + {}^3/_2\,N + O_2$	20,67
$H_2 + O + {}^1/_2\,N$	9,16	$C_2H_2 + 2\,N_2 + O_2$	15,26
$H_2 + O + N_2$	8,75	$C_2N_2 + {}^{79}/_{21}\,N_2 + O_2$	11,78
$H_2 + O + 2\,N_2$	7,94	$C_2N + {}^3/_4\,CO + O_2$	21,24
$H_2 + O + 3\,N_2$	6,89	$C_2N + 2\,CO + O_2$	15,46
$H_2 + N_2O$	13,60	$C_2N + 4\,NO$	16,92
$H_2 + N_2O + N_2$	11,08	$C_2N + 4\,N_2O$	22,66
$CO + O$	10,12	$C_2N + 2\,NO$	23,34
$CO + O + N$	9,33	$C_2N + 2\,N_2O$	26,02
$CO + O + N_2$	8,77	$C_2H_2 + O_5$	15,29
$CO + O + 5\,N$	7,05	$C_2H_4 + O_6$	16,13
$CO + H + {}^3/_2\,O$	9,81	$C_2H_6 + O_7$	16,18
$CO + H_2 + O_2$	8,79	$2\,CH_4 + O_8$	16,34
$CO + H_3 + {}^5/_2\,O$	9,44	$C_2H_4 + H_2 + O_7$	14,27
$CO + H_4 + O_3$	9,61	C_2H_6O [1] $+ O_6$	19,91
		$C_4H_{10}O$ [2] $+ O_6$	16,33.

[1] Methyläther. — [2] Gewöhnlicher Aether.

Die dritte Abhandlung theilt die *relative Verbrennungsgeschwindigkeit* der verschiedenen detonirenden Mischungen mit, indem in Tausentel Secunden die Zeitdauer vom Augenblick der Entflammung bis zur Erzeugung des Druckmaximums verzeichnet wird, unter Beifügung der beeinflussenden Gröſse und Gestalt der Recipienten. Im Allgemeinen verlangt das Druckmaximum eine um so längere Zeit, je gröſser der Rauminhalt der Bombe ist und je weiter der Kolben vom Entzündungspunkt absteht. Kohlenoxyd ist langsamer als Wasserstoff. Die Anwendung von Stickoxydul statt Sauerstoff verlangsamt die Einwirkung. Da die Geschwindigkeit der Welle (2) von der Translationsge-

(1) Ann. chim. phys. 1877, [5] **12**, 302. — (2) JB. f. 1883, 150.

schwindigkeit der Gasmoleküle abhängt, so regelt letztere die Erscheinung. Die Verbrennung wird verlangsamt durch einen Ueberschuſs von nicht verbrennendem Gas. Ebenso wird die Verbrennung verlangsamt durch Beimischung von Verbrennungsproducten und von indifferenten Gasen. Bei allen relativen Wirkungen kommt mit ins Spiel die Ungleichheit der specifischen Wärmen und die Aenderungen der Dissociation. Bei Mischungen zweier verbrennlichen Gase ist keinenfalls die Geschwindigkeit die mittlere der beiden Componenten. Die Geschwindigkeit der Verbrennung sehr wasserstoffreicher Gase nähert sich derjenigen des Wasserstoffs, was darauf hindeutet, daſs der Wasserstoff vor dem Kohlenstoff verbrennt. — Die vierte Abhandlung betrachtet den Einfluſs der *Dichte* detonirender Mischungen auf den Druck und isomere Mischungen. Aus den Versuchen geht unter Anderem hervor, daſs bei gleicher einem System gelieferter Wärmemenge der *Druck* proportional der Dichte des Systems sich ändert, daſs die specifische Wärme nahezu unabhängig von der Dichte ist, und zwar ebensowohl bei sehr hohen Temperaturen wie in der Nähe von 0°; daſs der Druck mit der dem System gelieferten Wärmemenge wächst und ebenso die anscheinende specifische Wärme. — In der fünften Abhandlung werden die *Temperaturen* und *specifischen Wärmen* aus den Versuchswerthen berechnet und zusammengestellt. Diese totalen specifischen Wärmen dienen in der sechsten Abhandlung zur Bestimmung der *specifischen Wärme der gasförmigen Elemente bei sehr hohen Temperaturen* und in der siebenten der *specifischen Wärme* des *Wassers* und *Kohlendioxyds* bei sehr hohen Temperaturen, worüber früher schon (1) schon berichtet wurde.

Berthelot fügt dann eine schon früher (2) besprochene Erörterung über Temperaturmaſsstab und Molekulargewichte an.

Derselbe (3) hat die Ergebnisse bezüglich der *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Detonation in festen und flüssigen Ex-*

(1) JB. f. 1884, 183. — (2) JB. f. 1884, 156. — (3) Bull. soc. chim. [2] **43**, 537 bis 538; Compt. rend. **100**, 314 bis 320.

plosivstoffen mitgetheilt, welche seit mehreren Jahren durch die französische Commission für Explosivstoffe unter vorwiegender Betheiligung des Obersten Sebert und von Vieille in heiklen und gefährlichen Versuchen erlangt worden sind, unter Anwendung von Metallröhren von sehr geringem, 1 bis 2 mm betragendem inneren Durchmesser und von 100 und selbst 200 m Länge, in welchen der Explosivstoff zusammenhängend und möglichst gleichförmig eingefüllt worden war. Die meisten Messungen wurden mit dem wenig abgeänderten *Velocimeter* vorgenommen, einer Vorrichtung, welche Sebert am 22. Juli 1878 der Academie zur Kenntnifs brachte und dessen Princip Berthelot erläutert. *Zusammengeprefste pulverförmige Schiefsbaumwolle*, in Bleiröhren, Dichte der Ladung 0,9 bis 1,2 : Fortpflanzungsgeschwindigkeit 3903 bis 4267 m in der Secunde; in Zinnröhren, Dichte der Ladung 1,4 : 4818 bis 6238 m. Bei einer anderen Versuchsreihe mit Bleiröhren von 4 mm äufserem Durchmesser und einer Dichte von 1 bis 1,2 : 5200 m; in Zinnröhren : 5916 m. *Gekörnte Schiefsbaumwolle*, Dichte der Ladung 1,1 : 4770 m; Dichte 1,3 : 5406 m. *Schiefsstärke*, in Zinnröhren von 4 mm äufserem Durchmesser, Dichte 1,2 : 5210 und 5685 m; in Zinnröhren von 5,5 mm : 5807 m. *Nitromannit*, Dichte der Ladung 1,5 : 6908 bis 7137 m; Dichte 1,9 : 7686 m. Es ist diefs die gröfste beobachtete Geschwindigkeit. *Flüssiges Nitroglycerin* detonirt schwer in engen Röhren bei niedriger Temperatur in Folge seiner Zähflüssigkeit. Mit steigender Temperatur wird die Detonation leichter und schneller; 1078 bis 1286 m. *Dynamit* : 2668 m. In allen Fällen pflanzt sich die Detonation rascher im Dynamit als im Nitroglycerin fort, welcher Umstand bei der Verschiedenheit der Explosivwirkungen der beiden Stoffe in Rechnung zu kommen scheint, indem Dynamit wirksamer ist bei gewissen Explosionen an freier Luft, während in geschlossenen Gefäfsen Nitroglycerin die Oberhand hat. *Panklastit*, ein Gemenge von CS_2 und flüssigem NO_2 zu gleichen Raumtheilen : 4685 m in einer Röhre von 3 mm innerem Durchmesser. — Nach den hauptsächlich mit Schiefsbaumwolle angestellten Versuchen scheint die Geschwindigkeit zu wachsen mit der

Dichte der Ladung und auch mit dem Durchmesser, wenigstens innerhalb der Grenzen der angewandten sehr engen Röhren. Auch scheint dieselbe zu wachsen mit der Widerstandsfähigkeit der Umhüllung, welche durch die Explosion zu Pulver wird. Vergleichende Messungen mit einer Röhre von 200 mm, welche sehr geschlängelt, und einer anderen gleichen, welche geradlinig war, haben nahezu die gleiche Geschwindigkeit ergeben.

Die *thermochemischen Untersuchungen* von J. Thomsen, über welche in den verschiedenen Bänden dieses Jahresberichtes (1) seinerzeit Bericht erstattet wurde, sind nunmehr übersichtlich geordnet als selbstständiges Werk erschienen (2). Der erste Band behandelt die Neutralisationsphänomene, der zweite die Metalloïde, der dritte wässerige Lösung und Hydratbildung sowie die Metalle; der vierte endlich die *organischen Verbindungen*. Für die letzteren wurden in allen Versuchen die *Verbrennungswärme* der Körper im gas- oder dampfförmigen Zustande direct gemessen, in Folge dessen also die unzersetzt flüchtigen Substanzen untersucht. Der hierfür dienende Verbrennungs-*Apparat (Universalbrenner)* wurde früher (3) schon erwähnt, das benutzte *Calorimeter* (4) bestand für den inneren Theil ganz aus Platin. *Absorptionsapparate* und *Aspirator* sind ferner im Original ausführlich beschrieben, ebenso wie die Methode der Untersuchung. — Die in der folgenden Tabelle gegebenen Daten sind für 18° berechnet, also die Verbrennungsproducte Kohlensäure und Stickstoff als Gas, Wasser als Flüssigkeit angenommen. Für die übrigen manchmal auftretenden Körper : Chlor, Brom, Jod, Schwefel (als schweflige Säure) u. s. w. ist der jeweilige physikalische Zustand angegeben; die

(1) JB. f. 1853, 30; f. 1854, 29; f. 1869, 106 bis 119, 129; f. 1870, 95, 115; f. 1871, 71 bis 73, 99; f. 1872, 62 f., 64 bis 70, 95; f. 1873, 64, 66 bis 74, 98 ff., 109; f. 1874, 113, 115 f., 120; f. 1875, 76 bis 84; f. 1876, 81, 82 f., 84 bis 87; f. 1877, 115 ff., 120 bis 123 f.; f. 1878, 79 bis 92, 99 ff.; f. 1879, 111 f., 118; f. 1880, 107 f., 113 ff., 116, 120 ff., 124, 128 f.; f. 1881, 1126; f. 1882, 117 f., 120, 121 f., 124 ff., 176, 398, 407; f. 1883, 147 f., 150, 155 ff. — (2) Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 4 Bände, 1882 bis 1886. — (3) In der JB. f. 1882, 117 f. erwähnten Abhandlung. — (4) Vgl. JB. f. 1869, 108.

Bildungswärme ist aus der Verbrennungswärme berechnet, gleichfalls für eine Temperatur von 18° (Laboratoriumswärme):

Name	Molekularformel	Verbrennungswärme des Körpers als Gas bei 18°	Bildungswärme des Körpers	
			bei const. Druck	bei const. Vol.
		Paraffine.		
Methan	CH_4	211930[c]	21750[c]	21170[c]
Aethan	C_2H_6	370440	28560	27400
Propan	C_3H_8	529210	35110	33370
Trimethylmethan	$CH(CH_3)_3$	687190	42450	40130
Tetramethylmethan	$C(CH_3)_4$	847110	47850	44950
Diisopropyl	C_3H_7-C_3H_7	999200	61087	57600
		Aromatische Kohlenwasserstoffe.		
Benzol	C_6H_6	799350	—12510	—13670
Toluol	$C_6H_5CH_3$	955680	— 3520	— 5260
Mesitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	1282310	+ 490	— 2410
Pseudocumol	$C_6H_3(CH_3)_3$	1281510	+ 1310	— 1590
		Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.		
Aethylen	CH_2=CH_2	333350	— 2710	— 3290
norm. Propylen	CH_2=CH-CH_3	492740	+ 3220	+ 2060
Trimethylen	C_3H_6	499430	— 3470	— 4630
Isobutylen	CH_2=C=$(CH_3)_2$	650620	+10660	+ 8920
Isoamylen	$(CH_3)_2$=C=C_2H_4	807630	+18970	+16650
Diallyl	C_3H_5-C_3H_5	832820	— 9260	—11580
Acetylen	CH≡CH	310050	—47770	—47770
Allylen	CH≡C-CH_3	467550	—39950	—40530
Dipropargyl	C_3H_3-C_3H_3	882880	—96040	—97200
		Halogenverbindungen.		
Methylchlorid	CH_3Cl	176950	22550	21970
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	334110	30710	29550
Propylchlorid	C_3H_7Cl	492380	37760	36020
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	650090	45370	43050
Monochloräthylen	C_2H_3Cl	298340	— 1880	— 2460
Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	453370	+ 8410	+ 7250
Allylchlorid	C_3H_5Cl	454680	+ 7100	+ 5940
Phenylchlorid	C_6H_5Cl	763880	—11220	—12380
Aethylenchlorür	CH_2Cl-CH_2Cl	296360	+34280	+33120
Aethylidenchlorid	CH_3-$CHCl_2$	296410	34230	33070
Chloracetol	CH_3-CCl_2-CH_3	453880	42080	40340
Carbonylchlorid	$COCl_2$	41820	55140	54850
Chloroform	$CHCl_3$	107030	24110	23530
Monochloräthylenchlorid	$C_2H_3Cl_3$	262480	33980	32820
Perchlormethan	CCl_4	75930	21030	20450
Perchloräthylen	C_2Cl_4	195070	— 1150	— 1730

Name	Molekularformel	Verbrennungswärme des Körpers als Gas bei 18°	Bildungswärme des Körpers bei const. Druck	Bildungswärme des Körpers bei const. Vol.
Methylbromid [1]	CH_3Br	184710[c]	+14790[c]	+14210[c]
Aethylbromid	C_2H_5Br	341820	23000	21840
Propylbromid	C_3H_7Br	499290	30850	29110
Allylbromid	C_3H_5Br	462120	− 340	− 1500
Methyljodid [1]	CH_3J	196080	+ 3420	+ 2840
Aethyljodid	C_2H_5J	353730	11090	9930

[1] NB für gasförmiges Brom resp. Jod.

Stickstoffverbindungen.

Cyan	CN-CN	259620	−65700	−65700
Cyanwasserstoff	NCH	158620	−27480	−27480
Acetonitril	CH_3CN	312140	−15680	−16260
Propionitril	C_2H_5CN	471450	− 9670	−10830
Ammoniak	H_3N	90650	+11890	+11380
Methylamin	CH_3NH_2	258320	9540	8380
Dimethylamin	$(CH_3)_2NH$	420460	12720	10980
Trimethylamin	$(CH_3)_3N$	582630	15870	13550
Aethylamin	$C_2H_5NH_2$	415670	17510	15770
Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	734500	29320	26420
Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$	1,052380	42080	38020
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	575740	22760	20420
Isobutylamin	$C_4H_9NH_2$	725360	38460	35560
Amylamin	$C_5H_{11}NH_2$	890580	38560	35080
Allylamin	$C_3H_5NH_2$	531280	− 1140	− 2880
Anilin	$C_6H_5NH_2$	838470	−17450	−19190
Pyridin	C_5H_5N	675070	−19370	−20530
Piperidin	$C_5H_{11}N$	833790	+26990	−24090

Einfache und gemischte Aether; Acetale.

Dimethyläther	CH_3-OCH_3	349360	49640	48190
Methyläthyläther	CH_3-OC_2H_5	505870	58450	56420
Diäthyläther	C_2H_5-OC_2H_5	659600	70040	67430
Aethylenoxyd	CH_2-O-CH_2	312550	18090	17220
Methylallyläther	CH_3-O-C_3H_5	627200	34080	32050
Diallyläther	C_3H_5-O-C_3H_5	911100	12460	9850
Methylpropargyläther	CH_3-O-C_3H_3	603830	−10910	−12360
Anisol	CH_3-O-C_6H_5	936300	+15860	+13830
Methylal	$CH_2(OCH_3)_2$	476080	88240	85920
Orthoameisensäure-Methyläther	$CH(OCH_3)_3$	599180	130460	127270

Name	Molekularformel	Verbrennungswärme des Körpers als Gas bei 18°	Bildungswärme des Körpers bei const. Druck	Bildungswärme des Körpers bei const. Vol.
		Alkohole.		
Methylalkohol	CH_3-OH	182230[c]	51450[c]	50580[c]
Aethylalkohol	C_2H_5-OH	340530	58470	57020
Propylalkohol	C_3H_7-OH	498630	65690	63660
Isopropylalkohol	$(CH_3)_2\equiv CHOH$	493320	71000	68970
Isobutylalkohol	$(CH_3)_2$=CH-CH_2OH	658490	71150	68540
Trimethylcarbinol	$(CH_3)_3\equiv COH$	641340	88300	85690
Isoamylalkohol	$(CH_3)_2$=CH-CH_2-CH_2OH	820070	74890	71700
Dimethyläthylcarbinol	$(CH_3)_2$=C=(C_2H_5, OH)	810450	84510	81320
Allylalkohol	C_3H_5-OH	464760	31200	29750
Propargylalkohol	C_3H_3-OH	431100	— 3500	— 4370
Phenylalkohol	C_6H_5-OH	768760	+18080	+16630
Aethylenglycol	$C_2H_4(OH)_2$	298110	100890	99150
		Aldehyde und *Ketone.*		
Acetaldehyd	CH_3-CHO	281900	48740	47870
Propionaldehyd	C_2H_5-CHO	440720	55240	53790
Isobutyraldehyd	C_3H_7-CHO	599900	61340	59310
Dimethylketon	$CO(CH_3)_2$	437250	58710	57260
Methylpropylketon	CH_3-CO-C_3H_7	754190	72410	69400
		Säuren und *Säureanhydride.*		
Ameisensäure	H-COOH	69390	95930	95350
Essigsäure	CH_3-COOH	225350	105290	104130
Propionsäure	C_2H_5-COOH	386510	109450	107710
Essigsäureanhydrid	$(C_2H_3O)_2O$	460070	132850	130820
		Mercaptane, Sulfide, Rhodanide, Senföle u. s. w.[1])		
Schwefelwasserstoff	H_2S	136710	2730	2730
Methylsulfhydrat	CH_3-SH	298810	5950	5370
Aethylsulfhydrat	C_2H_5-SH	455650	14430	13270
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	457350	12730	11570
Diäthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	772170	28550	26230
Thiophen	C_4H_4S	610640	—15000	—15580
Methylsulfocyanid	CH_3-S-CN	398950	—31410	—31990
Methylsenföl	CH_3-NCS	392060	—24520	—25100
Allylsenföl	C_3H_5-NCS	675360	—45540	— 46700
Kohlenstoffsulfid	CS_2	265130	—26010	—25430
Carbonylsulfid	COS	131010	+37030	+37320

1) Schwefel (rhombisch) als SO_2 (Gas) zur Berechnung gezogen.

Name	Molekularformel	Verbrennungswärme des Körpers als Gas bei 18°	Bildungswärme des Körpers	
			bei const. Druck	bei const. Vol.
		Zusammengesetzte Aether.		
Methylformiat	$H-COOCH_3$	241210 c	89430 c	88270 c
Methylacetat	$CH_3-COOCH_3$	399240	96720	94980
Aethylformiat	$H-COOC_2H_5$	400060	95900	94160
Methylpropionat	$C_2H_5-COOCH_3$	553950	107330	105010
Aethylacetat	$CH_3-COOC_2H_5$	546570	114710	112390
Propylformiat	$H-COOC_3H_7$	558800	102480	100160
Methylisobutyrat	$C_3H_7-COOCH_3$	716940	109660	106760
Isobutylformiat	$H-COOC_4H_9$	719900	106700	103800
Allylformiat	$H-COOC_3H_5$	527900	65020	63280
Dimethylcarbonat	$(CH_3)_2CO_3$	357570	138390	136360
Diäthylcarbonat	$(C_2H_5)_2CO_3$	674100	152500	149310
Aethylnitrat	$C_2H_5-NO_3$	324040	40780	38750
		Nitroverbindungen und *Nitrite.*		
Nitromethan	CH_3-NO_2	180900	18600	17440
Nitroäthan	$C_2H_5-NO_2$	337940	26880	25140
Aethylnitrit	C_2H_5-O-NO	334210	30610	28870
Isobutylnitrit	C_4H_9-O-NO	647660	47800	44900
Amylnitrit	$C_5H_{11}-O-NO$	812640	48140	44660

Aus vorliegenden Daten berechnete Thomsen eine *Affinitätsconstante* (1) für die Werthe von CH_2 in *homologen Verbindungen*. Im Allgemeinen steigt nämlich bei Eintritt von CH_2 die Verbrennungswärme um die Constante 157870 cal (im Mittel), welche also 1, 2, 3 u. s. w. mal zu nehmen ist. Diefs gilt natürlich nur für wirkliche Homologe, d. h. Körper mit vergleichbarer Constitution. Da nun für die Methanderivate namentlich erhellt, dafs die Verbrennungswärme für CH_2 nicht geändert wird, wenn nur eine einzige, resp. wenn mehrere Vertretungen von H durch CH_3 stattfinden, so wäre daraus die *Gleichwerthigkeit* der *Kohlenstoffaffinitäten* zu folgern; selbst für verschiedenartig construirte Haloïdverbindungen fand Er, sofern die Molekulargröfse die gleiche war, annähernd gleiche Verbrennungswärme: z. B. für Allylchlorid 454680 cal, für Chlorpropylen 453370 cal, wie nicht

(1) Vgl. JB. f. 1872, 95; f. 1873, 109.

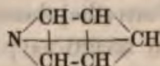
minder für Aethylenchlorür (296360 cal) und Aethylidenchlorid (296410 cal). — Der *Kohlenstoff* als Bestandtheil einer chemischen Verbindung besitzt eine gröfsere Verbrennungswärme als im freien Zustande; welches auf die Art erklärt werden kann, dafs die die Spaltung des (freien) Kohlenstoffmoleküls in Atome erforderliche Menge von Arbeit gröfser sein mufs, als die einfache Abtrennung seiner Atome aus einer Verkettung mit anderen. Die *Spaltungswärme* des amorphen Kohlenstoffs beträgt für ein Atom d = 38380 cal. Für den Eintritt eines Atoms Kohlenstoff in eine geschlossene Kette, d. h. die Bildung einer *ungesättigten Verbindung* (CH_4 und C_2H_4) ergiebt sich ein Mittelwerth von 121090 cal, d. i. gleich der Verbrennungswärme eines in einer gasförmigen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatoms, um diejenige Gröfse vermindert, die zur Abspaltung desselben aus der Verbindung erforderlich ist. Die wahre Verbrennungswärme eines isolirten Kohlenstoffatoms ist also gleich 121090 cal, vermehrt um die Wärmetönung der sogenannten *doppelten Bindung*. Die letztere Wärmetönung v_2 beträgt nach Seiner Berechnung 14250 cal, während diejenige der *einfachen* Bindung v_1 gleich 14056 cal beträgt; ein Werth, der mit dem ersteren so nahe übereinstimmt, dafs man ihn als *gleichwerthig* damit ansehen kann (= 14200 cal): wodurch resultirt, dafs nach den thermischen Daten ein Unterschied zwischen einfacher und zweifacher Kohlenstoffbindung nicht gemacht werden kann. Die sogenannte *dreifache* Bindung v_3 geht dagegen so gut wie ohne Wärmetönung vor sich (— 81 cal). Somit giebt es keine Doppelbindungen; es müssen die entsprechenden Verbindungen als *ungesättigte* betrachtet werden. Es kann daher auch das *Benzol* (1) nicht nach der Kekulé'schen Hypothese constituirt betrachtet werden, sondern eher nach Ladenburg (2) unter Annahme von neun einfachen Bindungen des Kohlenstoffskeletts. Das isomere *Dipropargyl* (3) ist dagegen mit drei einfachen und

(1) Vgl. Thomsen, JB. f. 1880, 129; f. 1882, 121. — (2) Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876; vgl. auch JB. f. 1876, 358. — (3) JB. f. 1873, 342.

zwei dreifachen Bindungen constituirt; das *Trimethylen* (1) ferner kann nach Ihm drei einfache Bindungen nicht enthalten. — Die Wärmetönung der Bindung von 1 Mol. (= 2 At.) *Wasserstoff* durch Kohlenstoffatome ist gleich 2 r = 30000 cal. — In der Bildungswärme von *Haloïdverbindungen* zeigt sich für Chlor gegenüber Bromderivaten ein Unterschied von im Mittel 7450 cal, gegenüber Jodiden ein solcher von 19380 cal, gegenüber den entsprechenden Kohlenwasserstoffen läfst sich keine entsprechende Constante finden. Eine constante Wärmetönung für die Bindung von Chloratomen an *Kohlenwasserstoffreste* ergab sich im Allgemeinen nicht; dagegen zeigten die Homologen: Methylchlorid bis (Iso-)Butylchlorid eine Constante von 13350 cal im Mittel; die Isomeren: Aethylen- und Aethylidenchlorid eine solche von 33000 cal = 2 . 16500 cal. Für die Bindung von 1 At. Brom(gas) fand sich in analoger Weise 5920 cal (im Mittel), für die von 1 At. Jod(gas) 5900 cal, also gleich der von Brom. — Die Bildungswärme primärer *Alkohole* ist kleiner (die Verbrennungswärme folglich gröfser) als die mit diesen isomeren secundären und tertiären; die Substitution eines alkoholischen *Hydroxyls* in den Alkoholen der *Fettreihe* ergiebt eine Constante von 28924; der Werth des *Phenol*hydroxyls zwischen Benzol und Phenol (30300) weicht nicht erheblich davon ab. Die durch die Bindung des *Sauerstoff*atoms durch zwei Kohlenstoffatome erzeugte Wärmemenge wird in einfachen und gemischten *Aethern* gleich dem Doppelten derjenigen eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Für die Gruppe CHO der *Aldehyde* (der Fettreihe) berechnete Er eine Bildungswärme von im Mittel von 65400 cal, für die Gruppe CO in *Ketonen* 54250 cal, für die Gruppe COOH der *Säuren* (der Fettreihe) 119960 cal, so dafs also die Bildung der Atomgruppe CHO der Aldehyde + derjenigen des *Carbonyls* CO der Ketone die gleiche Wärmemenge wie diejenige des *Carboxyls* der Säuren ergiebt. Die Atomgruppe CO hat ferner mit derjenigen C–O–C der *Anhydride* die gleiche Wärmetönung. — Die Bin-

(1) JB. f. 1882, 400 f.

dungswärme des *Stickstoffs* zum Molekül ist n . n = 13020 cal, die Bildungswärme des *Stickstoffdioxyds* (N, O_2) = —8125 cal bei constantem Druck und = —8415 cal bei constantem Volum resp. (NO, O) = + 13450 bei constantem Druck und + 13160 bei constantem Volum. Die einfache Bindung zwischen einem Stickstoff- und einem *Sauerstoff*atom (N, O) wäre dann = — 952 cal resp. gleich 0 cal, da nicht anzunehmen ist, daſs es Atome giebt, welche negative Affinität ausüben. — Die Affinität zwischen *Kohlenstoff-* und *Stickstoff*atomen ist je nach der Bindung ungleich; die entsprechende Wärmetönung beträgt für (N, C) 1300 cal. Für die Reaction isolirter Stickstoff- und Kohlenstoffatome c≡n ist sie 1300 cal + 6510 cal = 7810 cal. Die Bildungswärme für den Eintritt von CH_2 in den homologen primären *Aminen* (der Fettreihe) ist 45075 cal, für den in die homologen secundären Amine etwas höher : 46100 cal, in die tertiären Amine mit diesem Werth fast gleich : 46540 cal. Die Bindung ferner der Kohlenstoffatome durch ein Stickstoffatom entspricht 2600 cal für jede Bindung, gleichgültig, ob die Anzahl der Bindungen durch mehrfache Bindungen eines Kohlenstoffatoms oder durch einfache Bindung mehrerer Atome entspringt (n . c = 2600). Die Bindung von *Wasserstoff* durch Stickstoff entwickelt für jedes Atom Wasserstoff 5940 cal (n–H = 5940 cal). Aus den angeführten Daten geht ferner hervor, daſs die *Nitrile* eine andere Constitution als die einfachen Cyanverbindungen besitzen; dem *Pyridin* müſste analog dem Benzol (nach Thomsen) die Constitutionsformel :



zukommen. — Der *Schwefel* verhält sich bei seinem Eintritt in die Verbindungen dem Sauerstoff ähnlich, nur ist seine Bindungswärme für Kohlenstoffatome bedeutend kleiner als die des Sauerstoffs; sie berechnet sich : c=S = 6625 cal. Das *Thiophen* kann nach Ihm die von V. Meyer (1) aufgestellte Constitution

(1) JB. f. 1883, 850.

nicht besitzen, sondern es ist entweder eine ungesättigte Verbindung, oder es ist constituirt : S=C=(-CH-CH$_2$-CH-). (Berichterstatter : F. Fittica).

Scheurer-Kestner (1) hat die *Verbrennungswärme der Steinkohle* von Ronchamp aufs Neue(2) gemessen. Die Antwort Stohmann's (3) auf Seine Bemerkungen über Dessen Calorimeter veranlaſst Ihn zwar anzuerkennen, daſs der Stohmann-sche Apparat in vielen Fällen gute Dienste leisten könne, aber auch zu betonen, daſs die Unmöglichkeit der Aschenbestimmung einer Steinkohlenprobe eine groſse, wenn nicht unübersteigliche Schwierigkeit darbiete. Die ungleichmäſsige Vertheilung der mineralischen Bestandtheile in gewissen Kohlen ist leicht zu erkennen. Scheurer-Kestner theilte ein ungefähr 1 kg wiegendes Stück Steinkohle von Ronchamp in mehrere Bruchstücke, und eines derselben in noch kleinere von Erbsengröſse. Die *Asche*bstimmungen ergaben für letztere 12,82 und 18,60 Proc. Stohmann habe aber in Seiner Mittheilung an Bunte nicht die Aschemengen der in Seinem Calorimeter verbrannten Brennstoffe angegeben. Diese Lücke müsse nothwendig ausgefüllt werden. Scheurer-Kestner erhielt nun in vier Versuchen mit einer Kohle, welche Er im December 1884 einem aus der Grube von Ronchamp kommenden Waggon entnommen hatte, die folgenden Werthe, welche auf reine, bei 100° getrocknete Steinkohle nach Abzug der Asche berechnet sind :

	Zusammensetzung der „reinen“ Steinkohle von Ronchamp				Mittel
Kohlenstoff	89,22	89,11	88,91	89,13	89,09
Wasserstoff	—	5,15	5,15	4,90	5,09
Stickstoff	1,30	—	—	—	1,30
Schwefel	1,03	—	—	—	1,03
Sauerstoff	—	—	—	—	(3,49)
					100,00.

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 375 bis 380; Compt. rend. **100**, 908 bis 910. — (2) Siehe JB. f. 1883, 155. — (3) JB. f. 1884, 162.

Die Verbrennungswärme wurde, wie 1869 (1), in dem Calorimeter von Favre und Silbermann bestimmt, indem die Verbrennung durch eine Mischung von zwei Drittel Sauerstoff und ein Drittel Luft unterhalten wurde, und für die Gewichtseinheit reiner Steinkohle zu 9130 cal gefunden. Eine vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse von 1869 und von 1884 erweist die völlige Uebereinstimmung :

Reine Steinkohle von Ronchamp.

	Probe von 1869			von 1884
Kohlenstoff	89,96	89,09	88,38	89,09
Wasserstoff	5,09	5,09	4,42	5,09
Stickstoff	1,28	1,30	1,20	1,30
Schwefel Sauerstoff	} 3,67	4,52	6,00	1,03 (3,49)
Verbrennungswärme	9167 cal	9130 cal	9117 cal	9130 cal

Berechnet man die Verbrennungswärme der reinen Steinkohle nach der chemischen Zusammensetzung, so erkennt man, daſs der Versuch Zahlen gegeben hat, welche nicht nur höher sind, als der nach der Regel von Dulong berechnete Werth (nach welcher der Sauerstoff als mit einer äquivalenten Menge Wasserstoff zu Wasser verbunden angesehen wird), sondern auch höher als die Summe der Verbrennungswärmen der die Steinkohle zusammensetzenden Elemente. Scheurer-Kestner weist ferner nach, daſs die frühere Unterlassung der Bestimmung des Schwefels für das Ergebniſs von keinem erheblichen Einfluſs ist.

Scheurer-Kestner (2) hat auch eine *Steinkohle* des Ruhrbeckens aus der Grube von *Altendorf* untersucht. Dieselbe zählt zu den fetten Steinkohlen von kurzer Flamme; sie gab 84 Proc. geschmolzenen dichten Coaks, was sie an die Grenze der mageren oder anthracitartigen Kohlen stellt. Die Kohle wurde in kleine Stücke zerschlagen und bei 110° getrocknet. Fünf der-

(1) Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus, Compt. rend. 1869, **69**, 414; vgl. auch JB. f. 1868, 971; f. 1869, 1122. — (2) Bull. soc. chim. [2] **43**, 591 bis 596; Compt. rend. **100**, 1298 bis 1301.

selben gaben einen Aschengehalt von 1,37; 1,10; 2,27; 1,57; 1,59 Procent. Die reine Kohle enthielt Kohlenstoff 89,92 Proc.; Wasserstoff 4,11 Proc.; Stickstoff 1,00 Proc.; Schwefel und Sauerstoff 4,97 Proc. Die *Verbrennungswärme* wurde für die Gewichtseinheit gefunden zu 9121 cal; 9083 cal; 9129 cal; also im Mittel zu 9111 cal. Die Summe der Verbrennungswärmen der elementaren Bestandtheile berechnet sich zu 8729,6 cal; die Dulong'sche Regel ergiebt 8560,6 cal. Der Versuch giebt demnach in beiden Fällen einen bedeutenden Ueberschufs, in Uebereinstimmung mit dem in Gemeinschaft mit Meunier-Dollfufs (1) stets gefundenen Ergebnifs, dafs die Verbrennungswärme von Steinkohle immer die nach der Dulong'schen Regel berechnete übersteigt und fast immer auch die Summe der Verbrennungswärmen der in ihr enthaltenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Berthelot und Vieille's (2) neues Verfahren zur *Messung der Verbrennungswärmen* von *Kohle* und *organischen Verbindungen* ist auch anderweit (3) veröffentlicht worden.

W. Louguinine (4) hat die *Verbrennungswärme* einiger *Verbindungen* der *Fettreihe* gemessen :

Acetal $C_6H_{14}O_2$ (flüssig) + 17 O (Gas)
= 6 CO_2 (Gas) + $7H_2O$ (flüssig) . . . + 918584.

Die Bildungswärme (5) des Acetals ist demnach . . . + 128000.
" " " Aldehyds C_2H_4O (flüssig) ist . . . + 56500,
" " " Aethers $C_4H_{10}O$ " " . . . + 72000,

Summe der beiden letzten = + 128500.

Hiernach ist die Bildung des *Acetals* aus Aldehyd und Aether nur mit einer äufserst geringen Wärmeentbindung verknüpft. Ebenso ergiebt sich kaum eine Wärmewirkung, wenn man das

(1) Compt. rend. **69**, 412; Bull. soc. chim. [2] **12**, 421; JB. f. 1869, 1124, 1125; ferner Compt. rend. **73**, 1061; JB. f. 1871, 1088; Compt. rend. **77**, 1385; JB. f. 1873, 1088. — (2) JB. f. 1883, 204. — (3) Bull. soc. chim. [2] **43**, 262 bis 265; Monit. scientif. [3] **15**, 554 bis 556. — (4) Compt. rend. **100**, 63 bis 66, 1061 bis 1064. — (5) Die Werthe zur Berechnung der Bildungswärmen sind entnommen der Tabelle der thermochemischen Daten von Berthelot im Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1885.

Acetal als gebildet betrachtet aus $C_2H_4O + 2C_2H_6O - H_2O$: 56500 + 141000 — 69000 = + 128500.

Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ (flüssig) + 16 O (Gas)
= 6 CO_2 (Gas) + 5 H_2O (flüssig) . . . + 846138;

Die Bildungswärme des Mesityloxyds ist demnach . . . + 63000.
„ „ von 2 Mol. Aceton ist . . . + 130000,
„ „ „ 1 „ Wasser „ . . . + 69000,

Der Unterschied der beiden letzten = + 61000.

Hiernach werden 2000 cal gebunden bei der Bildung des Mesityloxyds aus Aceton : $2(CH_3)_2CO = C_6H_{10}O + H_2O$.

Crotonaldehyd C_4H_6O (flüssig) + 10 O (Gas)
= 4 CO_2 (Gas) + 3 H_2O (flüssig) . . . + 542316.

Dieser Aldehyd kann gebildet werden nach der Umsetzung: $2C_2H_4O - H_2O = C_4H_6O$.

Die Bildungswärme des Crotonaldehyds ist 583000 — 542000 = . . + 41000.
„ „ von 2 C_2H_4O „ . . . + 113000.
„ „ „ H_2O „ . . . + 69000.

Unterschied der beiden letzten = + 44000.

Hiernach entwickelt diese Umsetzung + 44000 — 41000 = + 3000 cal.

Isobuttersäure $C_4H_8O_2$ (flüssig) + 10 O (Gas)
= 4 CO_2 (Gas) + 4 H_2O (flüssig) . . . + 517796.

Paraldehyd $C_6H_{12}O_3$ (flüssig) + 15 O (Gas)
= 6 CO_2 (Gas) + 6 H_2O (flüssig) . . . + 813173 cal.

Die Verbrennungswärme von 3 Mol. flüssigen Aldehyds C_2H_4O beträgt 3 . 240000 cal. Daher entbindet die Umwandlung von $3C_2H_4O$ in Paraldehyd + 26827 cal.

Normale Propionsäure $C_3H_6O_2$ (flüssig) + 7 O (Gas)
= 3 CO_2 (Gas) + 3 H_2O (flüssig) . . . + 366877,

Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3$ (flüssig) + 14 O (Gas)
= 6 CO_2 (Gas) + 5 H_2O (flüssig) . . . + 747084.

Daher giebt die Umsetzung $C_6H_{10}O_3 + H_2O = 2C_3H_6O_2$ eine Wärmeentwickelung von + 9330 cal.

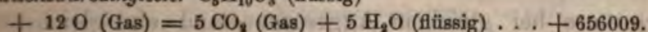
Aldol $C_4H_8O_2$ (flüssig) + 10 O (Gas)
= 4 CO_2 (Gas) + 4 H_2O (flüssig) . . . + 546858.

Demnach werden bei der unter Structuränderung stattfindenden Umwandlung von 2 Mol. Aldehyd, deren Verbrennungswärme + 560000 beträgt, + 13142 cal entbunden. Die Verbrennungs-

wärme der mit Aldol isomeren Isobuttersäure beträgt + 517719 cal; ein so grofser Unterschied findet sich nicht zwischen Isomeren von der nämlichen chemischen Function.

Louguinine (1) hat die *Verbrennungswärme* einiger *Ester organischer Säuren* ermittelt, um hieraus die Verbrennungswärmen organischer Säuren abzuleiten, für welche die unmittelbare Bestimmung grofse Schwierigkeiten bot. Berthelot hat nämlich die Regel aufgestellt, dafs man zur Ableitung der Verbrennungswärme einer Säure aus derjenigen ihres Aethers von der letzteren die Verbrennungswärme der Anzahl Moleküle Alkohol abziehe, die zur Bildung dienen, und ebenso oft 2000 cal als Moleküle Alkohol eintreten.

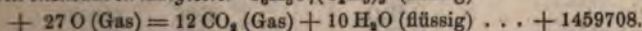
I. *Milchsäureäthylester* $C_5H_{10}O_3$ (flüssig)



+ 12 O (Gas) = 5 CO_2 (Gas) + 5 H_2O (flüssig) . . . + 656009.

Die Verbrennungswärme eines Grammmoleküls C_2H_6O beträgt + 324500 cal, daher hat man die *Verbrennungswärme der Milchsäure* zu 656009 — 324500 — 2000 = 329509 cal. Die Verbrennungswärme der normalen Propionsäure beträgt 366877 cal. Der Ersatz von 1 Atom H in der Propionsäure durch OH unter Umwandlung in Milchsäure führt eine Verminderung der Verbrennungswärme um 366877 — 329509 = 37368 cal mit sich. Bei dem Uebergang vom normalen Propylalkohol zum normalen Glycol hat Louguinine diese Verminderung zu 49142 cal gefunden; für Isopropylglycol ist dieselbe 42014 cal. Die Einführung eines dritten OH in den normalen Propylglycol unter Umwandlung in Glycerin giebt eine Verminderung von 38716 cal. Die *Bildungswärme der Milchsäure* ist (da 3 C = 290880; 6 H = 205080; die Summe = 495960 cal) + 495960 — 329509 = 166451 cal.

II. *Citronensäuretriäthylester* $C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$ (flüssig)



+ 27 O (Gas) = 12 CO_2 (Gas) + 10 H_2O (flüssig) . . . + 1459708.

Die Verbrennungswärme von 3 C_2H_6O = 973500 cal; daher die *Verbrennungswärme der Citronensäure* + 480209 cal und ihre *Bildungswärme* 855200 — 480209 = + 274991 cal.

(1) Compt. rend. **101**, 1154 bis 1156.

Normalbuttersäureäthylester $C_4H_7O_2C_2H_5$ (flüssig)
$+ 16 O$ (Gas) $= 6 CO_2$ (Gas) $+ 6 H_2O$ (flüssig) . . . + 851254;
Isobuttersäureäthylester $C_4H_7O_2C_2H_5$ (flüssig)
$+ 16 O$ (Gas) $= 6 CO_2$ (Gas) $+ 6 H_2O$ (flüssig) . . . + 845721.

F. Stohmann und P. Rodatz (1) haben die Verbrennungswärme der *Laurinsäure* und der *Myristinsäure* bestimmt :

	1 g	Grammmolekül
Laurinsäure fest, Verbrennungswärme . . .	8738	1747600
" " Schmelzwärme (2) . . .	44	8738
" flüssig, Verbrennungswärme . . .	8782	1756338.
Myristinsäure fest, Verbrennungswärme . . .	9008	2053824
" " Schmelzwärme (2) . . .	47	10825
" flüssig, Verbrennungswärme . . .	9055	2064649.

Nach diesen und früheren (3) Untersuchungen ergiebt sich für die homologen fetten Säuren von der Capronsäure bis zur Stearinsäure bei gleichem Aggregatzustand ein gleichmäſsiges Ansteigen der Verbrennungswärme für einen Zusammensetzungsunterschied von CH_2 um je 155000 cal, und zwar sowohl einerseits für den festen Zustand als auch andererseits für den flüssigen Zustand (6).

F. Stohmann hat die Ergebnisse (4) calorimetrischer Untersuchungen auch anderwärts (5) veröffentlicht. Denselben sind nunmehr noch folgende *Verbrennungswärmen* anzureihen :

Verbindung	Zusammensetzung	Verbrennungswärme		Bildungswärme
		1 Gewthl.	1 Molekül	
Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	4075	497150	
Naphtalin	$C_{10}H_8$	9295	1189760	
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	9247	1645966	+ 15034
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	1960	203840	
Bernsteinsäure . . .	$C_4H_6O_4$	3019	356242	
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	5562	967788	
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	5162	712356	
Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	4560	756960	
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	10348	2504216	
Phenol	C_6H_6O	7681	722014	
Resorcin	$C_6H_6O_2$	6098	670780	
Brenzcatechin	$C_6H_6O_2$	6075	668250	
Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	4891	616266	
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	8856	1328400	
Palmitinsäure-Cetyläther	$C_{32}H_{64}O_2$	10153	4873440	
Trimyristin	$C_3H_5(O . C_{14}H_{27}O)_3$	9085	6559370	

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 93 bis 97. — (2) Siehe diesen JB. S. 129. — (3) JB. f. 1884, 207. — (4) JB. f. 1884, 207 bis 209. — (5) J. pr. Chem. [2] **31**, 273 bis 306. — (6) Vgl. diesen JB. S. 196 u. 197.

Aus den bekannten Verbrennungswärmen läfst sich die bei der Entstehung der Aether aus Alkoholen und Säuren stattfindende Wärmeentwickelung berechnen :

Palmintinsäure-Cetyläther :

1 Mol. Palmitinsäure	2361856
1 Mol. Cetylalkohol	2504216
zusammen	4866074
1 Mol. Palmitinsäure-Cetyläther . .	4873440
Wärmeentwickelung	— 7368.

Trimyristin :

3 Mol. Myristinsäure	6158736
1 Mol. Glycerin	397164
zusammen	6555900
1 Mol. Trimyristin	6559370
Wärmeentwickelung	— 3470.

F. Stohmann und P. Rodatz (1) haben den *Wärmewerth* auch der niederen Glieder der *Fettsäurereihe* bestimmt, wegen ihrer Flüchtigkeit durch Verbrennen des Silbersalzes, wobei + 18864 als Correctionszahl betrachtet wurde, um aus den für die Silbersalze gefundenen Werthen die Werthe für die Säuren im festen Zustande abzuleiten, und 48 cal als Schmelzwärme für 1 g sämmtlicher Säuren betrachtet wurden. Es ergaben sich zunächst folgende Wärmewerthe der Silbersalze, für je ein Gramm-Molekül :

Silbersalz	Formel	Molekül	Verbrennungswärme
Essigs. Silber	$C_2H_3AgO_2$	167	191549 cal
Propions. "	$C_3H_5AgO_2$	181	345529
Butters. "	$C_4H_7AgO_2$	185	499590
Valerians. "	$C_5H_9AgO_2$	209	652916
Caprons. "	$C_6H_{11}AgO_2$	223	806814
Capryls. "	$C_8H_{15}AgO_2$	251	1114189
Caprins. "	$C_{10}H_{19}AgO_2$	279	1422342
Laurins. "	$C_{12}H_{23}AgO_2$	307	1728717
Myristins. "	$C_{14}H_{27}AgO_2$	335	2034790
Benzoës. "	$C_7H_5AgO_2$	229	746770
Salicyls. "	$C_7H_5AgO_3$	245	694330

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 407 bis 420.

Hiernach ergeben sich für die *flüssigen* Fettsäuren folgende Verbrennungswärmen :

Säure	Formel	Molekül	Verbrennungswärme	Unterschied
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	60	213293	154652
Propionsäure . .	$C_3H_6O_2$	74	367945	154733
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	88	522678	153998
Valeriansäure . .	$C_5H_{10}O_2$	102	676676	154570
Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	116	831246	154359 . 2
Caprylsäure . . .	$C_8H_{16}O_2$	144	1139965	154748 . 2
Caprinsäure . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	172	1449462	153859 . 2
Laurinsäure . . .	$C_{12}H_{24}O_2$	200	1757181	153708 . 2
Myristinsäure, flüssig	$C_{14}H_{28}O_2$	228	2064598	
			Mittel der Unterschiede	154275.

Zur Controle der ganzen Zahlenreihe sind die hier ermittelten Werthe, so weit es thunlich ist, mit den durch Verbrennung der freien Säure gefundenen Werthen zu vergleichen :

Säure	aus dem Silbersalz	freie Säure	Verhältniſs
Capronsäure, flüssig	831246	830212	100 : 99,9
Caprinsäure „	1449462	1455636	100 : 100,4
Laurinsäure „	1757181	1756338	100 : 99,9
Myristinsäure „	2064649	2064649	100 : 100.

Benutzt man die als Mittel aller Unterschiede gefundene Zahl 154275, um von der festen Laurinsäure aufwärts steigend die Werthe für die übrigen Säuren zu berechnen, so hat man :

Säure	berechnet	gefunden	Verhältniſs
Laurinsäure, fest		1747600	
Myristinsäure „	2056150	2053824	100 : 99,9
Palmitinsäure „	2364700	2361856	100 : 99,9
Stearinsäure „	2673250	2677834	100 : 100,2.

Hiernach wird auch der Wärmewerth der *Ameisensäure*, für welche keine Bestimmung ausgeführt werden konnte, weil das ameisensaure Silber sich beim Erwärmen mit lebhafter Explosion zersetzt, sich von dem der Essigsäure um den Betrag von 154275 cal unterscheiden, also zu 59018 cal anzunehmen sein. Thomsen (1) fand durch directe Verbrennung der Säure auf nassem

(1) JB. f. 1872, 68; Ber. 1872, 957.

Wege mit übermangansaurem Kalium 60193 cal. Hiermit sei der sichere Beweis erbracht, daſs die ganze Reihe der homologen Säuren, von der Ameisensäure bis zur Stearinsäure hin, und höchst wahrscheinlich über diese hinaus, eine gleichmäſsig verlaufende Kette bildet, deren einzelne Glieder, bei gleichem Aggregatzustand, sich in ihrem Wärmewerth um die unveränderliche Gröſse von 154275 cal von einander unterscheiden.

F. Stohmann (1) hat die *thermochemischen Beziehungen der Säuren und Alkohole der Fettsäurereihe* näher erörtert. Für die flüssigen Alkohole sind die folgenden Verbrennungswärmen gefunden worden :

Alkohole	Formel	Verbrennungswärme	Unterschied
Methylalkohol (2)	CH_4O	169830	
			154670
Aethylalkohol (3)	C_2H_6O	324500	
			155813
Propylalkohol (4)	C_3H_8O	480313	
			156393
Butylalkohol (4)	$C_4H_{10}O$	636706	
			156917
Amylalkohol (4)	$C_5H_{12}O$	793623	
			156159 . 3
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	1262100	
			156148 . 8
Cetylalkohol (5)	$C_{16}H_{34}O$	2511282	
		Mittel der Unterschiede	156097.

Die Unterschiede für je ein CH_2 sind daher in der homologen Reihe der Alkohole annähernd ebenso gleichmäſsig, wenn man von den beiden ersten Gliedern absieht, wie in der Fettsäurereihe. Aber während das Mittel der Unterschiede bei den Alkoholen 156097 beträgt, ist es bei den Säuren 154275; die CH_2-Gruppe hat in der Alkoholreihe einen um 1822 cal höheren Werth. Eine vergleichende Betrachtung der Unterschiede der Verbrennungswärmen der Alkohole und der entsprechenden Säuren führt für die Wärmeentbindung beim Uebergang der Alkohole in Säuren zu dem Ausdruck $C_nH_{2n}O + O_2 = C_nH_{2n}O_2$

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 420 bis 424. — (2) Favre und Silbermann, Ann. chim. phys. [3] **34**, 434. — (3) Berthelot und Ogier, Ann. chim. phys. [5] **23**, 208. — (4) Louguinine, Compt. rend. **90**, 367, 1279; **91**, 297, 329; JB. f. 1880, 123. — (5) J. pr. Chem. [2] **31**, 303; dieser JB. S. 194.

+ H_2O . . . + 107654 + (n . 1822). Selbstverständlich läßt sich dieser Werth benutzen, um aus der bekannten Verbrennungswärme der Säuren diejenige der Alkohole abzuleiten, indem man zur Verbrennungswärme der Säure n . 1822 zuzählt. Die verhältnißmäßig weite Abweichung beim Methylalkohol kann nicht befremden, da die gefundene Verbrennungswärme auf unsicheren Daten beruht, indem die Zahlen der Versuche von Favre und Silbermann für 1 g innerhalb der Grenzwerthe 5230 und 5380 cal liegen, während die Rechnung : Verbrennungswärme des Methylalkohols = 59018 (Verbrennungswärme der Ameisensäure) + 107654 + 1 . 1822 = 168494, für 1 g = 5265 cal ergiebt.

A. Müller (1) hat die *Verbrennungswärme* einiger *Amine* bestimmt :

Amine	Verbrennungswärme			Bildungswärme
	von 1 Molekül		von 1 g	von 1 Mol.
	gasförmig	flüssig	gasförmig	gasförmig C-Diamant
Monomethylamin	256900	—	8276	9600
Dimethylamin	426000	—	9458	3500
Trimethylamin	577600	—	9783	14900
Diäthylamin	724400	716900	9918	31100
Triäthylamin	1047100	1038300	10363	34400
Monoïsoamylamin	876400	867600	10069	42100

Die für das Trimethylamin gefundene Zahl 577600 ist das Mittel von fünf Bestimmungen, deren größter und kleinster Werth um 0,75 und 0,57 Proc. von diesem Mittel verschieden sind. Diese Verbrennungswärme weicht bedeutend ab von der von Berthelot (2) gegebenen 592000 cal, mit welcher sich übrigens die von Demselben aufgeführte Bildungswärme — 9500 nicht vereinigen läßt. Das Trimethylamin Müller's war auf das sorgfältigste dargestellt und dessen Reinheit durch die Analyse des Chloroplatinats erhärtet worden. — Müller hat nach der Formel von J. Thomsen (3) die Bildungswärme der Alkyle

(1) Bull. soc. chim. [2] **44**, 608 bis 611. — (2) JB. f. 1880, 133; Compt. rend. **91**, 139 bis 145. — (3) Dieser JB. S. 188.

der vorstehenden Amine berechnet und dann mit Hülfe der obigen Zahlen die Wärmeentwicklung bei der Ersetzung des Wasserstoffs des Ammoniaks durch diese verschiedenen Radicale :

Amine	Substitutionswärme von R_n für H_n
Monomethylamin	— 4800
Dimethylamin	— 13900
Trimethylamin	— 5100
Monoäthylamin (1)	2900
Diäthylamin	8400
Triäthylamin	6600
Monoïsoamylamin	17200.

D. Mazzotto (2) hat die *Bildungswärme von Legirungen* bestimmt, indem Er die geschmolzenen Metalle von gleicher Temperatur zusammenbrachte, die Temperaturänderung maſs und die Wärmeentwickelung unter der Annahme berechnete, daſs die specifische Wärme der geschmolzenen Legirung die mittlere der Componenten sei. Nach der tabellarischen Zusammenstellung der Ergebnisse giebt es *Metalle*, die sich unter Wärmebindung, unter Wärmeentbindung und ohne merkliche Wärmewirkung mischen. Zu den ersten gehören Pb–Zn, Pb–Sn, Hg–Sn, Hg–Pb. Bei den letzten tritt die Maximalwirkung ein, wenn 1 Vol. Pb mit 2 Vol. Hg gemischt wird, sonst meist, wenn gleiche Volume zusammentreten. Zur zweiten Klasse gehören Bi–Pb; zur dritten Bi–Sn. Eine starke Temperaturerhöhung tritt auch ein für Cd–Hg, womit man ein hartes Amalgam erhält. Die entbundene oder gebundene Wärmemenge wächst, wenn man zu einem constanten Gewicht eines Metalls ein wachsendes eines anderen fügt, erst schnell, dann langsam, um einer Grenze sich zu nähern. Für die Legirungen von festem Schmelzpunkt Sn_3Pb, Sn_7Zn, Sn_4Bi_3, Bi_4Pb_3 ergab sich keine besonders groſse Wärmewirkung.

(1) Nach der von Berthelot bestimmten Verbrennungswärme, JB. f. 1880, 133; Compt. rend. **91**, 139. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 664 bis 666, aus Rend. R. Ist. Lomb. 1884, [3] **18**, 19.

A. Battelli (1) hat die *Bildungswärme von Mischungen nicht metallischer Substanzen*, wie *Naphtalin-Paraffin*, *Nitronaphtalin-Diphenylamin*, *Diphenylamin-Paraffin*, *Naphtalin-Naphtylamin*, *Monobromcampher-Stearin*, stets negativ gefunden. Vergleicht man die Werthe dieser Wärmeabsorption mit der Schmelzwärme (2) derselben Gemische, so zeigen die ersteren einen den letzteren entgegengesetzten Gang. Das heifst, geht man von einem Gemische aus, in welchem eine der Componenten in grofsem Ueberschufs vorhanden ist, so wächst die Absorptionswärme in der Art, wie die Menge der erst fehlenden Substanz zunimmt, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. In dem Moment, wo die Schmelzwärme ihr Minimum erreicht, hat die Bildungswärme ihr Maximum.

M. Bellati und R. Romanese (3) haben die *Umwandlungswärme des rhomboëdrischen Kaliumnitrats in das prismatische* bei Berührung mit einem prismatischen Krystall bestimmt. Aus der Erwärmungsgeschwindigkeit ergiebt sich die Umwandlungstemperatur zu ungefähr 129°, aus der Abkühlungsgeschwindigkeit zu ungefähr 122°. Für die *specifische Wärme* unterhalb der Umwandlungstemperatur c, die oberhalb derselben c_1 und die Umwandlungswärme λ findet sich (T und t sind die Grenzen, innerhalb deren c bestimmt ist): $c = 0{,}2030 + 0{,}000271\,(T + t)$; $c_1 = 0{,}285$; $\lambda = 11{,}89$. Für die *Schmelzwärme* findet sich mit Zugrundelegung dieser Werthe und den Angaben Person's $l = 25{,}31$; nach den eigenen Beobachtungen $l = 23{,}45$.

Osmond (4) hat die *Temperaturerhöhungen* beim Lösen der gleichen Mengen (1,5 g) von *Gufsstahl* in je 500 ccm einer bei 9° gesättigten Lösung von Kupferammoniumchlorid von der Dichte 1,1684 bestimmt, um den Einflufs der Härtung durch Hämmern (écrouissage) oder durch Eintauchen in kaltes Wasser (trempe) zu erforschen. Aus der nachstehenden Tabelle, für welche die Wärmewirkung beim Wiederauflösen des ursprünglich

(1) Ber. 1885, Ref. 693, aus Atti d. Acc. Lincei Rndct. 1885, 646 bis 651. — (2) Dieser JB. S. 129. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 723 bis 724, aus Atti R. Ist. Ven. 1885, [6] **3**, 17. — (4) Compt. rend. **100**, 1228 bis 1231.

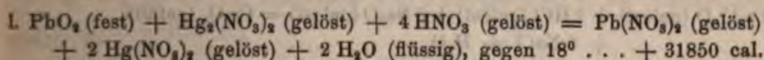
ausgefällten Kupfers in Abzug gebracht worden ist, erhellt das sehr wahrscheinliche Bestehen von *zwei isomeren Eisenvarietäten*. Dagegen gaben gehämmertes *Kupfer* und im Wasserstoff ausgeglühtes die gleiche Temperaturerhöhung.

Stahlsorte	Kohlegehalt	Temperaturerhöhung		
		geglüht	gehämmert	gelöscht
Gußstahl, sehr weich	1,000	2,151°	2,247°	—
" mittelhart	1,000	2,111	2,207	2,222
" für Werkzeuge	1,000	1,895	2,018	2,056
Weißes schwedisches Gußeisen	1,000	1,419	—	1,632

R. Müllenhoff (1) hat die *Bildungswärme* von 88 g *Schwefeleisen* im Mittel gefunden zu (Fe, S) = 25000 cal. Die Bildungstemperatur berechnet sich zu $\frac{25000}{12,3} = 2032^0$.

Joannis (2) hat auch (3) durch *thermische* Beobachtungen an dem *Oxyde des Kupfers* bewiesen, daß nur die Oxyde Cu_2O und CuO bestehen, und nicht Zwischenstufen wie Cu_5O_3 (4) und Cu_2O_2 (5). Es wurden die Reactionen zu Grunde gelegt $Cu_2O + 2HJ = Cu_2J_2 + H_2O$ und $2CuO + 4HJ = Cu_2J_2 + J_2 + 2H_2O$. Eine zusammengeschmolzene Mischung von Kupferoxydul und Kupferoxyd von der Zusammensetzung Cu_3O_2 ergab die gleiche Lösungswärme wie die einfache Mischung. Daher bildet sich die geschmolzene Mischung ohne Wärmeentwickelung.

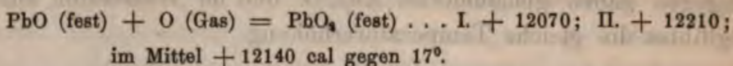
Tscheltzow (6) hat die *Bildungswärme* des *Bleisuperoxyds* aus zwei verschiedenen Vorgängen abgeleitet, nämlich aus der Einwirkungswärme einer Lösung von Mercuronitrat in verdünnter Salpetersäure auf Bleisuperoxyd und aus der Einwirkungswärme von Schwefeldioxyd auf Bleisuperoxyd :


I. PbO_2 (fest) + $Hg_2(NO_3)_2$ (gelöst) + $4HNO_3$ (gelöst) = $Pb(NO_3)_2$ (gelöst) + $2Hg(NO_3)_2$ (gelöst) + $2H_2O$ (flüssig), gegen 18° . . . + 31850 cal.

(1) Ber. 1885, 1365 bis 1367. — (2) Compt. rend. **100**, 999 bis 1002. — (3) Vgl. Debray und Joannis, JB. f. 1884, 426 bis 429. — (4) Nach Favre und Maumené. — (5) Nach Schützenberger. — (6) Compt. rend. **100**, 1458 bis 1459.

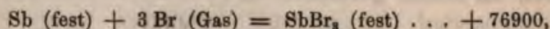
II. PbO_2 (fest) + SO_2 (Gas) = $PbSO_4$ (fest), gegen 17° . . . + 82620 cal.

Hiernach berechnet man für die Reaction :

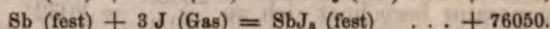


PbO (fest) + O (Gas) = PbO_2 (fest) . . . I. + 12070; II. + 12210;
im Mittel + 12140 cal gegen 17°.

Guntz (1) hat die *Bildungswärme* des *Antimonbromids* und *-Jodids* dadurch bestimmt, daſs Er ein bekanntes Gewicht dieser Verbindungen in sehr verdünnter Fluorwasserstoffsäure (10 g HF auf 1 kg Lösung) löste und hierauf das entsprechende Gewicht Antimonoxyd in einer solchen Lösung, daſs der Endzustand der gleiche wurde. Aus den so bei 16° erhaltenen Daten ergaben sich leicht die gesuchten Wärmeentwickelungen (2) :



Sb (fest) + 3 Br (Gas) = $SbBr_3$ (fest) . . . + 76900,



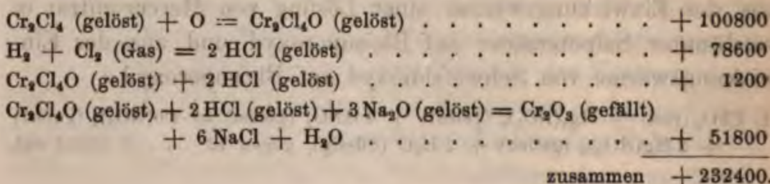
Sb (fest) + 3 J (Gas) = SbJ_3 (fest) . . . + 76050.

Das durch mehrfache Destillationen gereinigte Antimonbromid war sublimirt, das Antimonjodid theils im Vacuum sublimirt, theils aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, beide Verbindungen waren analysirt worden.

Recoura (3) hat die Umwandlungswärme des *Chromchlorürs in Chromchlorid* bestimmt nach einem Verfahren, dessen Grundlage im Folgenden gegeben ist :

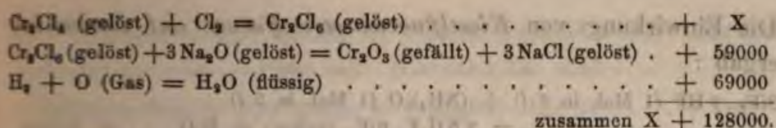
Anfangszustand : Cr_2Cl_4 (gelöst) + Cl_2 (Gas) + O(Gas) + H_2(Gas) + 3 Na_2O(verd.)
Endzustand : Cr_2O_3 (gefällt) + 6 NaCl (verd.) + H_2O (flüssig).

Die einzelnen Wärmewirkungen auch für die einzelnen Zwischenzustände wurden ermittelt :



Cr_2Cl_4 (gelöst) + O = Cr_2Cl_4O (gelöst) . . . . + 100800
H_2 + Cl_2 (Gas) = 2 HCl (gelöst) . . . . + 78600
Cr_2Cl_4O (gelöst) + 2 HCl (gelöst) . . . . + 1200
Cr_2Cl_4O (gelöst) + 2 HCl (gelöst) + 3 Na_2O (gelöst) = Cr_2O_3 (gefällt)
+ 6 NaCl + H_2O . . . . + 51800
zusammen + 232400.

(1) Compt. rend. **101**, 161 bis 163. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 216. — (3) Compt. rend. **101**, 435 bis 437.


Cr_2Cl_4 (gelöst) + Cl_2 = Cr_2Cl_6 (gelöst) . . . . + X
Cr_2Cl_6 (gelöst) + 3 Na_2O (gelöst) = Cr_2O_3 (gefällt) + 3 NaCl (gelöst) . + 59000
H_2 + O (Gas) = H_2O (flüssig) . . . . + 69000

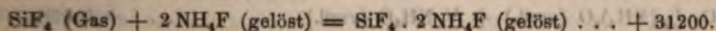
zusammen X + 128000.

Aus X + 128000 = 232400 hat man X = + 104400 cal.

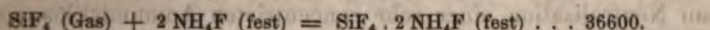
Die Wärmeentbindungen bei der Vereinigung von Chromchlorür Cr_2Cl_4 mit Chlor Cl_2 zu Cr_2Cl_6 von 104400 cal oder mit Sauerstoff O zu Cr_2Cl_4O von 100800 überragen die Verbindungswärmen des Chlors oder des Sauerstoffs mit den meisten Elementen. Hierdurch erklärt sich die Unbeständigkeit des Chromchlorürs an der Luft.

Berthelot (1) hat gefunden, daſs *Chlorwasserstoff* und sehr concentrirte Lösungen der *Chloride*, des Baryums und des Strontiums, beträchtliche Mengen von Brom *unter Wärmeentbindung* aufnehmen, was die Bildung von *Perbromiden der Chloride* bezeugt. Auch in Wasser suspendirtes Silberchlorid nimmt Brom unter Wärmeentbindung auf und hält dasselbe hartnäckig zurück. Gegen Jod verhalten sich die Chloride entsprechend unter Bildung von *Perjodiden*. Bei dieser Gelegenheit erinnert Berthelot an das früher von Ihm (2) behauptete Bestehen eines Wasserstoffperchlorids.

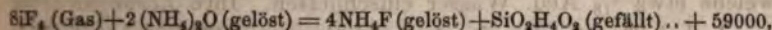
Ch. Truchot (3) hat das *Ammoniumfluosilicat* thermisch untersucht. Er fand gegen 20°


SiF_4 (Gas) + 2 NH_4F (gelöst) = $SiF_4 . 2 NH_4F$ (gelöst) . . . + 31200.

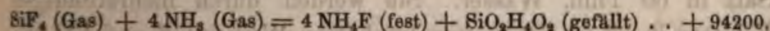
Die *Lösungswärme* von 1 Mol. in 1200 Mol. Wasser bei 7° betrug — 8400 cal. Hiernach und aus der durch Favre zu 1500 cal gefundenen Lösungswärme von NH_4F hat man :


SiF_4 (Gas) + 2 NH_4F (fest) = $SiF_4 . 2 NH_4F$ (fest) . . . 36600.

Ferner wurde durch Einleiten von *Siliciumfluorid* in wässeriges *Ammoniak* gefunden :


SiF_4 (Gas) + 2 $(NH_4)_2O$ (gelöst) = 4 NH_4F (gelöst) + $SiO_2H_4O_2$ (gefällt) . . + 59000,

wonach


SiF_4 (Gas) + 4 NH_3 (Gas) = 4 NH_4F (fest) + $SiO_2H_4O_2$ (gefällt) . . + 94200.

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 545 bis 550. — (2) JB. f. 1880, 104, 109. — (3) Compt. rend. **100**, 794 bis 797.

Die Einwirkung von *Kieselfluorwasserstoffsäure auf Ammoniak* ergab :

$SiF_4 . 2 HF$ (1 Mol. in 2 *l*) + $(NH_4)_2O$ (1 Mol. in 2 *l*)
= $2 NH_4F . SiF_4$ (gelöst) + H_2O . . . + 27200,

wonach

$SiF_4 . 2 HF . 2 H_2O$ (fest) + $2 NH_3$ (Gas)
= $2 NH_4F . SiF_4$ (fest) + $2 H_2O$ . . . + 66800.

Bei der Einwirkung von Kieselfluorwasserstoffsäure auf 3 Mol. Ammoniack bildet sich Ammoniumfluorid und Kieselsäure :

$SiF_4 . 2 HF$ (1 Mol. in 10 *l*) + $3 (NH_4)_2O$ (1 Mol. in 4 *l*)
= $6 NH_4F$ (gelöst) + $SiO_2H_4O_2$ (gefällt) . . . + 56200,

hieraus kann man schliefsen

$SiF_4 . 2 HF . 2 H_2O$ (fest) + $6 NH_3$ (Gas)
= $6 NH_4F$ (fest) + $SiO_2H_4O_2$ (gefällt) . . . + 126000.

Truchot erwähnt schliefslich die bei der *Elektrolyse* des kieselfluorwasserstoffsauren Ammoniums beobachteten Erscheinungen.

De Forcrand (1) hat das *Ammonium-Sulfit* und *-Disulfit* thermisch untersucht. Er fand zwischen 8° und 10° :

SO_2 (64 g in 4 *l*) + $(NH_4)_2O$ (1 Aeq. = 26 g in 2 *l*) . . . + 12700 . 2,
SO_2 „ + $^1/_2 (NH_4)_2O$ „ . . . + 14780;

wonach

SO_2 $^1/_2 (NH_4)_2O$ (verd.) + $^1/_2 NH_4O$ (verd.) . . . + 10620.

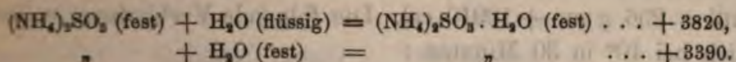
Ein Ueberschufs von Ammoniak entwickelt nur wenig Wärme

$^1/_2 (NH_4)_2SO_3$ (gelöst) + $^1/_2 (NH_4)_2O$ (gelöst) . . . + 230.

Das *neutrale Ammoniumsulfit* erhält man durch Sättigung bis zur Neutralisation einer sehr concentrirten Ammoniaklösung mit schwefliger Säure und Abkühlen der schwach alkalischen Flüssigkeit in farblosen voluminösen Krystallen von $(NH_4)_2SO_3 . H_2O$, welche etwa $^1/_3$ Aeq. Wasser einschliefsen. Ihre *Lösungswärme* wurde bei 8° gefunden für 1 Molekül zu —5360 cal bei 1 Thl. Salz in 60 Thln. Wasser. Sie werden durch mehrstündiges Erhitzen in einem Strom von trockenem Wasserstoff auf 130 bis

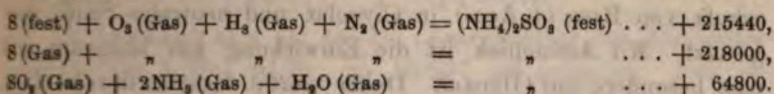
(1) Compt. rend, **100**, 244 bis 247.

140° wasserfrei und haben in diesem Zustand bei 8° eine Lösungswärme von — 1540 cal. Hiernach hat man :



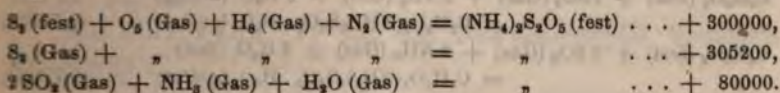
$(NH_4)_2SO_3$ (fest) + H_2O (flüssig) = $(NH_4)_2SO_3 . H_2O$ (fest) . . . + 3820,
„ + H_2O (fest) = „ . . . + 3390.

Da man die *Bildungswärme* der schwefligen Säure und des Ammoniaks kennt, so kann man mit Hülfe der vorstehenden Zahlen die Bildungswärme des neutralen wasserfreien Sulfits berechnen :



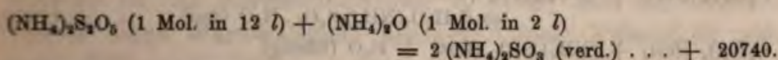
S (fest) + O_3 (Gas) + H_8 (Gas) + N_2 (Gas) = $(NH_4)_2SO_3$ (fest) . . . + 215440,
S (Gas) + „ „ „ = „ . . . + 218000,
SO_2 (Gas) + 2 NH_3 (Gas) + H_2O (Gas) = „ . . . + 64800.

Das *Ammoniumdisulfit* $(NH_4)_2S_2O_5$, *-Metasulfit*, setzt sich in dicken Krystallen aus einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von sehr concentrirtem Ammoniak ab. Es ist noch schwieriger vollständig zu trocknen, denn es verliert an der Luft die Hälfte seiner schwefligen Säure und der Rückstand oxydirt sich rasch. Die *Lösungswärme* wurde bei 8° gefunden zu — 6380 cal, bei 1 Thl. Salz in 60 Thln. Wasser. Hiernach ergiebt sich die *Bildungswärme* :



S_2 (fest) + O_5 (Gas) + H_8 (Gas) + N_2 (Gas) = $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) . . . + 300000,
S_2 (Gas) + „ „ „ = „ . . . + 305200,
2 SO_2 (Gas) + NH_3 (Gas) + H_2O (Gas) = „ . . . + 80000.

Die Lösung des Metasulfits giebt bei unmittelbarem Zusatz von Ammoniak :



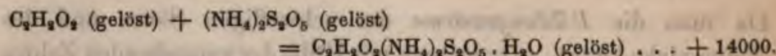
$(NH_4)_2S_2O_5$ (1 Mol. in 12 *l*) + $(NH_4)_2O$ (1 Mol. in 2 *l*)
= 2 $(NH_4)_2SO_3$ (verd.) . . . + 20740.

Nach den obigen Ergebnissen sollte man 21240 cal haben. Die Uebereinstimmung der beiden Werthe lehrt, dafs in Lösung nur *Metasulfit* enthalten ist mit Ausschlufs des wasserhaltigen Disulfits, wie bei dem entsprechenden Natriumsalz (1). — Unter gewissen Vorausetzungen hat de Forcrand noch die *Bildungswärme der Ammoniumsulfide* und die Vereinigungswärmen dieser mit Sauerstoff berechnet.

De Forcrand (2) hat das *Glyoxaldisulfit des Ammoniums*

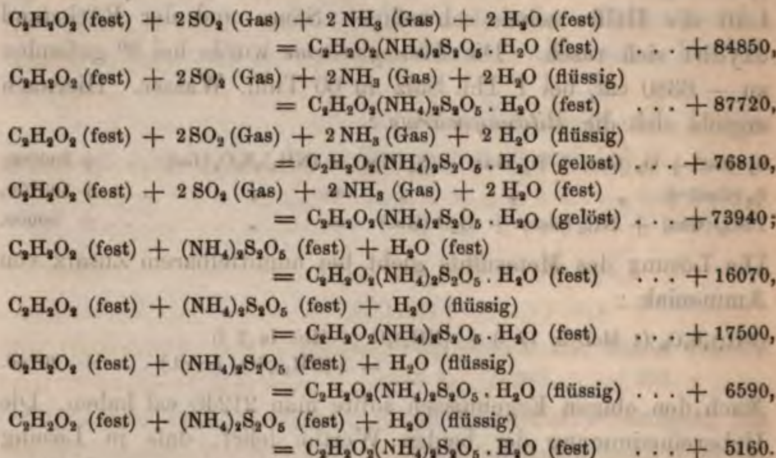
(1) JB. f. 1884, 223. — (2) Compt. rend. **100**, 748 bis 750.

$C_2H_2O_2(NH_4)_2OS_2O_4 . H_2O$ thermisch untersucht. Die *Lösungswärme* in 50 Thln. Wasser bei 10° wurde gefunden für 1 Molekül = 256 g zu + 10910 cal. Die folgende Verbindung vollzog sich bei 10° in 30 Minuten :



$C_2H_2O_2$ (gelöst) + $(NH_4)_2S_2O_5$ (gelöst) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (gelöst) . . . + 14000.

Glyoxaldisulfit wird in wässeriger Lösung durch einen Ueberschuſs von Base (4 Aeq.) in Clycolat und neutrales Sulfit umgesetzt. Mit Ammoniak ist die Einwirkung nur langsam und eine besondere auf Glyoxal. Daher wurde dasselbe durch einen groſsen Ueberschuſs von Natron ersetzt. Aus den angestellten Messungen berechnen sich für die obige Bildung + 14440 cal, also im Mittel + 14220 cal. — Ferner werden noch folgende *Bildungswärmen* abgeleitet :



$C_2H_2O_2$ (fest) + $2 SO_2$ (Gas) + $2 NH_3$ (Gas) + $2 H_2O$ (fest) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (fest) . . . + 84850,

$C_2H_2O_2$ (fest) + $2 SO_2$ (Gas) + $2 NH_3$ (Gas) + $2 H_2O$ (flüssig) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (fest) . . . + 87720,

$C_2H_2O_2$ (fest) + $2 SO_2$ (Gas) + $2 NH_3$ (Gas) + $2 H_2O$ (flüssig) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (gelöst) . . . + 76810,

$C_2H_2O_2$ (fest) + $2 SO_2$ (Gas) + $2 NH_3$ (Gas) + $2 H_2O$ (fest) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (gelöst) . . . + 73940;

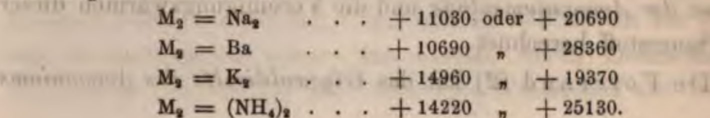
$C_2H_2O_2$ (fest) + $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) + H_2O (fest) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (fest) . . . + 16070,

$C_2H_2O_2$ (fest) + $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) + H_2O (flüssig) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (fest) . . . + 17500,

$C_2H_2O_2$ (fest) + $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) + H_2O (flüssig) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (flüssig) . . . + 6590,

$C_2H_2O_2$ (fest) + $(NH_4)_2S_2O_5$ (fest) + H_2O (flüssig) = $C_2H_2O_2(NH_4)_2S_2O_5 . H_2O$ (fest) . . . + 5160.

Eine Vergleichung dieser Werthe mit den früher (1) bestimmten der Salze des Natriums, Kaliums und Baryums ergiebt folgende *Bildungswärmen* für :



$M_2 = Na_2$	. . . + 11030	oder	+ 20690
$M_2 = Ba$	. . . + 10690	„	+ 28360
$M_2 = K_2$	. . . + 14960	„	+ 19370
$M_2 = (NH_4)_2$	. . . + 14220	„	+ 25130.

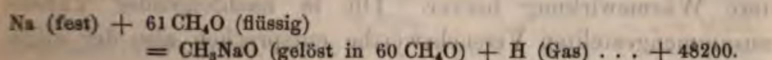
(1) JB. f. 1884, 226.

Für die *Neutralisationswärme* der Glyoxaldischwefligsäure durch diese vier Basen findet man im Vergleich mit denjenigen der Schwefligsäure :

Base (gelöst)	$C_2H_2O_2S_2O_4$ (gelöst)	$2\,SO_2$ (gelöst)
Na_2O . . .	+ 16550 . 2	+ 16650 . 2
K_2O . . .	+ 18460 . 2	+ 16600 . 2
BaO . . .	+ 17280 . 2	+ 17260 . 2 (Salz theilweise gelöst)
$(NH_4)_2O$ . .	+ 16270 . 2	+ 14780 . 2.

G. Gustavson (1) hat die *Lösungswärme* des *Aluminiumbromids* für 1 Mol. Al_2Br_6 zu 180237 cal gefunden. Das *mit Toluol verbundene Aluminiumbromid* $AlBr_3 . 3\,C_7H_8$ scheidet bei der Zersetzung durch Wasser etwas über 168000 cal aus. Hieraus folgt, dafs bei der Vereinigung des Aluminiumbromids mit Toluol Wärme ausgeschieden werde. Noch bedeutender ist der Unterschied der Lösungswärme des freien Aluminiumbromids und derjenigen seiner *Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.* Die der Formel $AlBr_3C_4H_8$ entsprechende Verbindung z. B. scheidet bei der Reaction mit Wasser 145000 bis 148000 cal aus.

De Forcrand (2) hat das *Natriummethylat* thermisch untersucht :

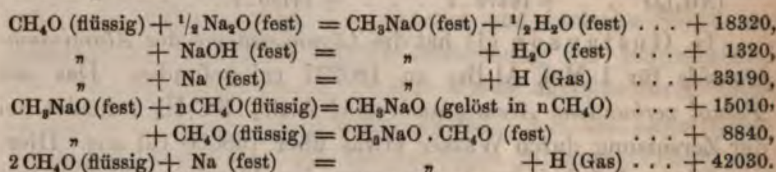


Na (fest) + 61 CH_4O (flüssig)
= CH_3NaO (gelöst in 60 CH_4O) + H (Gas) . . . + 48200.

Hierbei ist der Alkoholüberschufs so grofs, dafs ein weiterer Zusatz keine Wärmewirkung erzeugt. Diese Flüssigkeit gab beim Erhitzen bis 180° und 200° im trockenen Wasserstoffstrom das Methylat CH_3NaO als festen, weifsen, glänzenden und begierig Wasser anziehenden Körper, welcher stets einige Procente Natriumhydroxyd enthält. Die *Lösungswärme* in 70 Thln. Wasser bei 16° wurde gefunden für 1 Mol. = 54 g zu + 11890. Von den Methylaten mit überschüssigem Alkohol, auf deren Bestehen die Schwierigkeit der völligen Austreibung des Alkohols hinweist, konnte nur $CH_3NaO . CH_4O$ isolirt werden, indem man die durch

(1) Ber. 1885, Ref. 208, aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1885, **1**, 57 bis 61. — (2) Compt. rend. **100**, 1500 bis 1502.

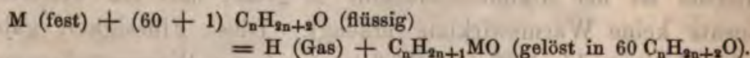
Auflösen von Natrium in 5 bis 6 Molekülen Alkohol entstehende krystallinische Masse unter einer Glocke mehrere Tage auf porösen Porzellanlatten ausbreitete. Es ist farblos, glänzend, zieht sehr stark Wasser an und enthält eine kleine Menge Natriumhydroxyd. Seine Lösungswärme in 100 Thln. Wasser bei 17° für 1 Molekül = 86 g ist —5050 cal. Folgende Werthe wurden abgeleitet :



CH_4O (flüssig) + $^1/_2$ Na_2O (fest) = CH_3NaO (fest) + $^1/_2$ H_2O (fest) . . . + 18320,
„ + NaOH (fest) = „ + H_2O (fest) . . . + 1320,
„ + Na (fest) = „ + H (Gas) . . . + 33190,
CH_3NaO (fest) + n CH_4O (flüssig) = CH_3NaO (gelöst in n CH_4O) . . . + 15010,
„ + CH_4O (flüssig) = CH_3NaO . CH_4O (fest) . . . + 8840,
2 CH_4O (flüssig) + Na (fest) = „ + H (Gas) . . . + 42030.

Die Werthe sind ungefähr von gleicher Gröfse wie diejenigen für das Natriumäthylat (1), auch sind die Einwirkungswärmen von Natrium auf Wasser mit denjenigen auf Methyl- und auf Aethyl-Alkohol fast genau übereinstimmend.

De Forcrand (2) hat die *Bildungswärme von Alkoholaten der Alkalimetalle* gemessen. Die Alkoholate blieben in 60 Molekülen überschüssigen Alkohols gelöst. Ein weiterer Zusatz von Alkohol zu der erhaltenen Flüssigkeit brachte keine weitere Wärmewirkung hervor. Die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Versuchswerthe entsprechen also der allgemeinen Umsetzung :



M (fest) + (60 + 1) $C_nH_{2n+2}O$ (flüssig)
= H (Gas) + $C_nH_{2n+1}MO$ (gelöst in 60 $C_nH_{2n+2}O$).

Lithium und dann auch Natrium fehlen später, weil ihre Auflösung für eine genaue Bestimmung zu langsam vor sich ging :

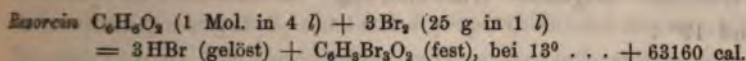
Lösung von Methylalkohol		Aethyl-alkohol	Propyl-alkohol	Isobutyl-alkohol	Gährungs-Amylalkohol
Na . . .	+ 48030	+ 44700	+ 42350	—	—
K . . .	+ 50930	+ 49550	+ 47680	+ 41880	+ 45240
Li . . .	+ 55100	+ 51500	—	—	—

Die Bestimmung der *specifischen Wärme* des *Propylalkohols* und des *Isobutylalkohols* ergab :

(1) JB. f. 1884, 176. — (2) Compt. rend. **101**, 318 bis 321.

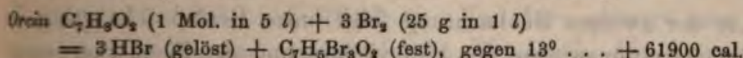
C_3H_8O . . . 0,593 für 1 g oder 35,58 für 1 Molekül,
$C_4H_{10}O$ . . . 0,610 „ „ „ 45,14 „ „ „ .

Berthelot und Werner (1) haben die *Bildungswärmen der gebromten Substitutionsproducte mehrwerthiger Phenole* bestimmt (2) :

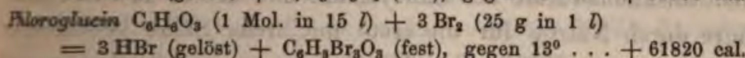


Resorcin $C_6H_6O_2$ (1 Mol. in 4 *l*) + $3 Br_2$ (25 g in 1 *l*)
= 3 HBr (gelöst) + $C_6H_3Br_3O_2$ (fest), bei 13° . . . + 63160 cal.

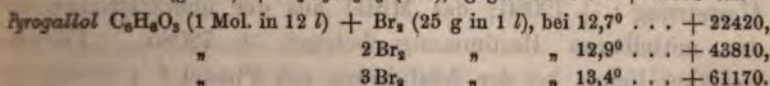
Das gelöste *Tribromresorcin* erweist sich bei der Titrirung mit Alkalien bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als einbasisch; Lackmus zeigt nicht scharf zwischen 1 und 2 Aeq.



Orcin $C_7H_8O_2$ (1 Mol. in 5 *l*) + $3 Br_2$ (25 g in 1 *l*)
= 3 HBr (gelöst) + $C_7H_5Br_3O_2$ (fest), gegen 13° . . . + 61900 cal.

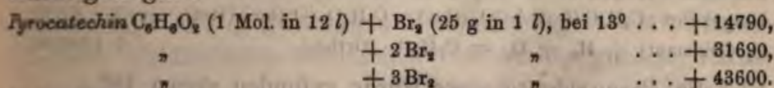


Phloroglucin $C_6H_6O_3$ (1 Mol. in 15 *l*) + $3 Br_2$ (25 g in 1 *l*)
= 3 HBr (gelöst) + $C_6H_3Br_3O_3$ (fest), gegen 13° . . . + 61820 cal.

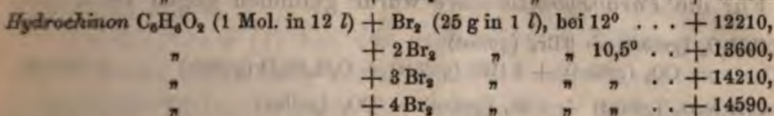


Pyrogallol $C_6H_6O_3$ (1 Mol. in 12 *l*) + Br_2 (25 g in 1 *l*), bei 12,7° . . . + 22420,
„ $2 Br_2$ „ „ 12,9° . . . + 43810,
„ $3 Br_2$ „ „ 13,4° . . . + 61170.

Die Producte bleiben alle gelöst, so daſs ihre Natur nicht mit Sicherheit bekannt ist, was auch bezüglich der folgenden Beobachtungen gilt :



Pyrocatechin $C_6H_6O_2$ (1 Mol. in 12 *l*) + Br_2 (25 g in 1 *l*), bei 13° . . . + 14790,
„ + $2 Br_2$ „ . . . + 31690,
„ + $3 Br_2$ „ . . . + 43600.

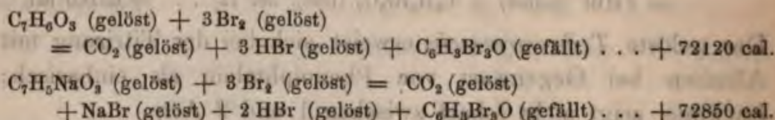


Hydrochinon $C_6H_6O_2$ (1 Mol. in 12 *l*) + Br_2 (25 g in 1 *l*), bei 12° . . . + 12210,
„ + $2 Br_2$ „ „ 10,5° . . + 13600,
„ + $3 Br_2$ „ „ „ . . + 14210,
„ + $4 Br_2$ „ „ „ . . + 14590.

Diese augenscheinlich verwickelte Reaction deutet auf den vorwiegenden Grundvorgang $C_6H_6O_2 + Br_2 = C_6H_4O_2$ (Chinon) + 2 HBr (gelöst). Wenn dieser — unter der Voraussetzung, daſs Alles gelöst ist — einer Wärmeentwickelung von ungefähr + 14000 cal entspricht, so ergiebt sich hieraus die *Verbindungswärme des Chinons mit Wasserstoff,* sowohl für den gelösten wie für den festen Zustand, da die Lösungswärmen fast die gleichen sind, zu $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2$ . . . + 43000 cal ungefähr.

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 543 bis 545; Compt. rend. **100**, 688 bis 692. — (2) Bezüglich der Bromirung des Phenols siehe JB. f. 1884, 225.

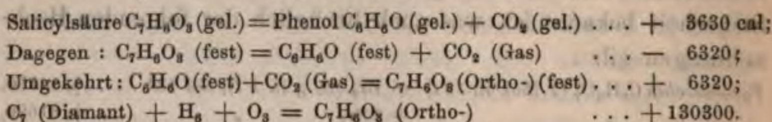
Dieselben (1) haben die Wärmeentwickelungen bei der *Bildung* und Umwandlung der *Oxybenzoësäuren* und auch bei der *Umwandlung derselben in einander* bestimmt. Für die *Salicylsäure* oder *Orthooxybenzoësäure* wurde bei wiederholten Versuchen folgende Umwandlung beobachtet zwischen 14 und 19° :



$C_7H_6O_3$ (gelöst) + $3 Br_2$ (gelöst)
= CO_2 (gelöst) + $3 HBr$ (gelöst) + $C_6H_3Br_3O$ (gefällt) . . . + 72120 cal.

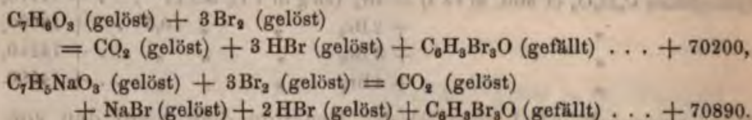
$C_7H_5NaO_3$ (gelöst) + $3 Br_2$ (gelöst) = CO_2 (gelöst)
+ NaBr (gelöst) + 2 HBr (gelöst) + $C_6H_3Br_3O$ (gefällt) . . . + 72850 cal.

Aus der zweiten Beobachtung folgt unter Berücksichtigung der Neutralisationswärme der Salicylsäure und der Bromwasserstoffsäure durch Natron für die erste mit freier Säure beobachtete Umsetzung : + 72050; das Mittel aus der unmittelbaren und der mittelbaren Bestimmung beträgt + 72085. Dieselbe Reaction liefert bei der Ausführung mit Phenol : + 68450 cal. Hieraus ergiebt sich folgende Umwandlungswärme :



Salicylsäure $C_7H_6O_3$ (gel.) = Phenol C_6H_6O (gel.) + CO_2 (gel.) . . . + 3630 cal;
Dagegen : $C_7H_6O_3$ (fest) = C_6H_6O (fest) + CO_2 (Gas) . . . − 6320;
Umgekehrt : C_6H_6O (fest) + CO_2 (Gas) = $C_7H_6O_3$ (Ortho-) (fest) . . . + 6320;
C_7 (Diamant) + H_6 + O_3 = $C_7H_6O_3$ (Ortho-) . . . + 130300.

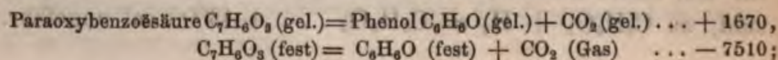
Für die *Paraoxybenzoësäure* wurde gefunden gegen 18° :



$C_7H_6O_3$ (gelöst) + $3 Br_2$ (gelöst)
= CO_2 (gelöst) + 3 HBr (gelöst) + $C_6H_3Br_3O$ (gefällt) . . . + 70200,

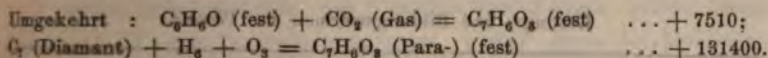
$C_7H_5NaO_3$ (gelöst) + $3 Br_2$ (gelöst) = CO_2 (gelöst)
+ NaBr (gelöst) + 2 HBr (gelöst) + $C_6H_3Br_3O$ (gefällt) . . . + 70890.

Indem man den Neutralisationswärmen der Bromwasserstoffsäure und Paraoxybenzoësäure durch Natron Rechnung trägt, folgt aus der letzten Beobachtung für die erste direct beobachtete Umsetzung eine Wärmeentwickelung von + 70040 cal. Das Mittel aus beiden Zahlen beträgt + 70120 cal. Ferner ergiebt sich :

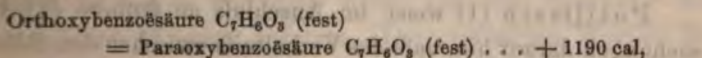


Paraoxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ (gel.) = Phenol C_6H_6O (gel.) + CO_2 (gel.) . . . + 1670,
$C_7H_6O_3$ (fest) = C_6H_6O (fest) + CO_2 (Gas) . . . − 7510;

(1) Compt. rend. **101**, 290 bis 296.


Umgekehrt : C_6H_6O (fest) + CO_2 (Gas) = $C_7H_6O_3$ (fest) ... + 7510;
C_7 (Diamant) + H_6 + O_3 = $C_7H_6O_3$ (Para-) (fest) ... + 131400.

Die Einwirkung von Brom auf *Paraoxybenzoësäure* giebt keinen Niederschlag, sondern liefert eine substituirte Säure. Die Wärmeentwickelung ist, wie die im Original aufgeführten Einzelbeobachtungen ergeben, annähernd proportional der angewandten Brommenge. — Die *Umwandlungswärme der Orthooxybenzoësäure in Paraoxybenzoësäure* im gelösten Zustand beträgt : + 72080 − 70120 = + 1960 cal; denn bei der besprochenen nämlichen Umsetzung mit gleichen Endproducten ergiebt die erstere + 72080, die zweite + 70120 cal. Von hier gelangt man zu dem festen Zustand vermittels der Kenntnifs der Lösungswärmen : — 6350 für die Orthosäure, — 5580 für die Parasäure. Danach ist :


Orthoxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ (fest)
= Paraoxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ (fest) . . . + 1190 cal,

welche Wärmemenge sich kaum von den Versuchsfehlern unterscheidet. Hierdurch bestätigt sich das schon bei vielen Versuchen von Berthelot gefundene Gesetz für die Isomerien der Lage, dafs die gegenseitigen Umwandlungen von *isomeren Körpern* der nämlichen chemischen Function nur geringe Wärmewirkungen liefert.

Tscheltzow (1) hat die nachstehenden *Bildungswärmen von Pikraten* mitgetheilt, denen noch die von Berthelot (2) bestimmten Bildungswärmen der Alkalipikrate und deren von Sarrau und Vieille (3) gefundenen Bildungswärmen aus den Elementen beigefügt sind. Auffallend sind die geringen Bildungswärmen der festen Schwermetallpikrate im Vergleich zu denjenigen der Alkalipikrate. Daher müssen die ersteren und besonders dasjenige des Zinks unter dem Einflufs des nämlichen Oxydationsmittels einen beträchtlicheren Nutzeffect liefern :

(1) Compt. rend. **101**, 381 bis 383. — (2) Ann. chim. phys. [5] **4**, 99; JB. f. 1871, 86. — (3) Compt. rend. **93**, 270; JB. f. 1881, 1131.

Lösungs- und Bildungswärmen der *Pikrate*.

Pikrate	Anzahl Krystall-wasser-moleküle	Lösung bei 18 bis 20° des		Hydratation des wasserfreien Salzes	Neutralisation	Bildung	
		wasserhaltigen Salzes	wasserfreien Salzes			im festen Zustand	aus den Elementen
$^1/_2$ Ca . .	3	—7455	+ 1080	+ 8535	+13788	+ 8533	+ 95200
$^1/_2$ Sr . .	3	—7214	+ 392	+ 7606	+13744	+13022	+100500
$^1/_2$ Ba . .	3	—7373	— 2370	+ 5000	+13786	+15616	x + 38000
$^1/_2$ Pb . .	1	—6579(?)	— 3530	—	+ 6913	+ 4847	+ 44730
$^1/_2$ Mg . .	4	—7953	+ 7362	+15315	+14046	+ 969	+ 89100
$^1/_2$ Zn . .	4	—7947	+ 5762	+13709	+10243	— 1189	+ 53780
$^1/_2$ Cu . .	4	—8822	+ 1636	+10458	+ 7775	+ 469	+ 32639
H . .	0	—	— 7100	—	—	—	+ 49100
K . .	0	—	—10500	—	+13700	+30500	+113500
Na . .	0	—	— 6400	—	+13700	+24300	+105300
NH_4 .	0	—	— 8700	—	+12700	+22900	+ 80100

Potilitzin (1) weist im Anschluſs an frühere (2) Untersuchungen darauf hin, daſs das Verhältniſs zwischen den *Bildungswärmen der Salze* und den *Anfangsgeschwindigkeiten* ihrer Bildung, d. h. den in den ersten 5 bis 10 Minuten entstandenen Mengen, für entsprechende Umsetzungen entsprechender Verbindungen je ein constantes ist, so z. B. für die Umsetzungen des Silberchlorids mit allen gelösten Brommetallen, oder andererseits für die Einwirkung der kohlens. Salze der Alkalien auf die Chloride der alkalischen Erdmetalle in sehr verdünnten Lösungen. Hiernach könnte man die Bildungswärme mancher Verbindungen berechnen, wenn ihre Bildungsgeschwindigkeit und diejenige einer entsprechenden Verbindung sowie die Bildungswärme der letzteren bei entsprechender Umsetzung bekannt sind.

D. Tommasi (3) bekämpft in einer Abhandlung über die *Verbindungswärmen des Wasserstoffs* zu Säuren die Behauptung, daſs das Gesetz der *thermischen Constanten* (4) für schwache *Säuren* nicht zutreffe. Die Ausnahmen seien durch eine Dissociation der Verbindungen beim Lösen in Wasser zu erklären

(1) Ber. 1885, 1522 bis 1527. — (2) JB. f. 1879, 28; f. 1883, 13. — (3) Bull. soc. chim. [2] **43**, 221 bis 229. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 134.

und insbesondere werde die *Cyanwasserstoffsäure* selbst beim Lösen in Wasser theilweise zersetzt, wofür auch die Beobachtungen von Bussy und Buignet (1) angezogen werden, denen zu Folge die Spannung wässeriger Blausäure geringer ist als die Summe der Spannungen der beiden Bestandtheile der Mischung.

W. Müller-Erzbach (2) hat weitere Versuche über die *Dissociation wasserhaltiger Salze* veröffentlicht, bei welchen wie früher (3) die Dampfspannung nach der Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt wurde. Von *schwefels. Salzen mit 7 Molekülen Wasser* zersetzten sich 1,499 g gewöhnlicher rhombischer *schwefels. Magnesia* in 16 Tagen unter einer relativen Spannung von 0,34 in das Salz mit 6 Molekülen Wasser, welches bei einer Durchschnittstemperatur von annähernd 18° in den folgenden 13 Tagen nur noch 0,009 von der Spannung des unverbundenen Wassers anzeigte. Die corrigirten Werthe für die absoluten Spannungen betragen 4,9 und 0,4 mm, so daſs mit der Aufnahme des siebenten Wassermoleküls eine mehr als zwölffache Steigerung der Dampfspannung verbunden ist. Am *schwefels. Nickeloxydul* wurde für das erste Wassermolekül die relative Spannung 0,56 beobachtet, dann fiel sie auf 0,007 bis 0,003 und wurde nach zwei Monaten ganz unmerklich. *Schwefels. Kobaltoxydul* verhielt sich fast genau so. In den beiden anderen Sulfaten mit 7 Wasser, des Eisens und des Zinks, ist die Constitution eine ganz andere. Der gewöhnliche *Eisenvitriol* zeigte ziemlich groſse Abweichungen in seiner Dissociationsspannung von 0,48 bis 0,27; aber der sehr haltbare durch Alkohol niedergeschlagene Eisenvitriol ganz gleichmäſsig 0,36. Alle Krystalle dieser Spannung gaben genau 3 Moleküle Wasser ab und dann wurden die Gewichtsverluste im Laufe von 6 und 7 Tagen unmerklich. *Zinkvitriol* verlor bei wenig veränderter Spannung 0,35 für 16°, die sich bei einem der ziemlich zahlreichen Ver-

(1) Ann. chim. phys. [4] **3**; JB. f. 1864, 77. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 409 bis 423; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1885, 371 bis 378. — (3) JB. f. 1884, 229.

suche bis 0,43 für 19,5° steigerte, 5 Moleküle Wasser, dann nahm die Spannung schnell bis 0,24 und 0,18 ab; dann wurde der Gewichtsverlust äuſserst gering, wiewohl noch über 1 Molekül Wasser vorhanden war. Von den *schwefels. Salzen mit 5 Molekülen Wasser* gab selbst ganz fein gepulverter *Kupfervitriol* in den ersten Tagen an die durch Schwefelsäure ausgetrocknete Luft fast gar kein Wasser ab, erst allmählich nahm die Spannung des Wasserdampfs zu und blieb dann bei einer Durchschnittstemperatur von 17° wochenlang constant 0,04 bis 0,05, während etwas über 2 Moleküle Wasser verdunsteten. Nachher nahm die Spannung schnell bis 0,002 ab, dann wurden monatelang zwischen 0,0015 und 0,0027 liegende Werthe beobachtet und schlieſslich waren etwas über 2 Moleküle Wasser rückständig. Zehn Monate lang der Einwirkung einer gröſseren Menge von entwässertem Kali in einer zugeschmolzenen Glasröhre ausgesetzt, enthielt der Vitriol noch 1,66 Moleküle Wasser. Er hat demnach bei 15° eine dreifach verschiedene Dissociationsspannung je nachdem er mit 5, mit 3 oder mit 2 Molekülen Wasser verbunden ist. Abweichend von allen andern bisher untersuchten Salzen erwies sich die aus entwässertem Kupfervitriol und Wasserdampf gebildete Verbindung von dem gewöhnlichen Salze so sehr verschieden, daſs sie genau zwei Fünftel ihres Wassers mit einer relativen Spannung von 0,09, also von mehr als dem doppelten Betrage der früher gefundenen verdampfen lieſs. Aus dieser Thatsache erklären sich ohne Weiteres die besonders groſsen Unregelmäſsigkeiten, welche Alex. Naumann (1) aus der barometrischen Messung der Dissociationsspannung von Kupfervitriol mitgetheilt hat. *Schwefels. Manganoxydul* verlor eine geringe Menge Wasser mit einer Spannung von 0,61, die aber bald auf 0,50 herabging und nun constant blieb, bis 1,5 Moleküle Wasser rückständig waren; später betrug sie bald nur noch 0,003 und in einem Wasserrest von 1,2 Molekülen verloren 0,491 g des Rückstandes in 2 Monaten nicht 1 mg. In der zugeschmolzenen Glasröhre lieſs Aetzkali in

(1) JB. f. 1874, 106; Ber. 1874, 1573.

8 Monaten bei einem ersten Versuch 1,33, bei einem zweiten bei etwas höherer Temperatur in 2 Monaten 1,2 Moleküle Wasser des Mangansulfates zurück, während Graham durch Erhitzen an der Luft bis 114° etwas über 1 Molekül und beim Trocknen im Vacuum bis 22° 1,66 Moleküle Wasser im Rückstande gefunden hat. Von den *Haloidsalzen* liefs krystallisirtes *Chlorcalcium* $CaCl_2 . 6H_2O$ ebenso wie die aus entwässertem Salze und Wasserdampf gebildete Verbindung vier verschiedene Abstufungen in der Dampfspannung ganz bestimmt erkennen : für $CaCl_2 . 6H_2O$ 0,12, für $CaCl_2 . 4H_2O$ etwas ungleichmäfsig 0,08 und 0,09, für $CaCl_2 . 2H_2O$ von 0,013 bis 0,017 und endlich für $CaCl_2 . H_2O$ nach einer Beobachtung von 3 Monaten eine minimale oder Null. *Kobaltchlorür* $CoCl_2 . 6H_2O$ gab mit der Spannung 0,20 zwei Moleküle Wasser ab und erlitt dann in 8 Tagen keinen bemerkbaren Gewichtsverlust. *Manganchlorür* $MnCl_2 . 4H_2O$ zerlegt sich unter der gleichmäfsigen Spannung 0,18 bis genau an die Grenze der Verbindung $MnCl_2 . 2H_2O$. Aus dem *Bromnatrium* $NaBr . 2H_2O$ verflüchtigt sich alles Wasser ohne wesentliche Aenderung der Spannung von 0,27. Dagegen giebt wieder *Chlorbaryum* $BaCl_2 . 2H_2O$ nur die Hälfte des Wassers mit einer allmählich auf 0,035 steigenden Spannung ab, bei der zweiten Hälfte ging dieselbe nicht über 0,007 hinaus. Hiernach ist die Verschiedenheit in der Constitution der Salze, die sich auf diese Weise durch die genauere Beobachtung ihrer Dissociation zu erkennen giebt, eine sehr grofse. Aufserdem zeigte sich ziemlich häufig die merkwürdige Erscheinung, dafs beim Uebergang von einer wasserreicheren zu einer Verbindung von geringerem Wassergehalt und geringerer Spannung anfangs tagelang fast gar kein Wasser verdampfte und erst allmählich eine gröfsere und schliefslich constante Gewichtsabnahme wahrgenommen werden konnte. Dieses Verhalten fiel besonders auf am *phosphors. Natron*, am *Borax*, an dem durch Alkohol ausgeschiedenen *Eisenvitriol*, am *Zinkvitriol*, *Kupfervitriol*, *Chlorcalcium*, *Chlormagnesium* und *Chlorbaryum*.

H. W. B. Roozeboom (1) hat die *Dissociation der Hydrate*

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 65 bis 73, mit Abbildung der Vorrichtung und der Curven.

des Schwefeldioxyds, des Chlors und des Broms untersucht. Die folgenden Tabellen fassen die Versuchsergebnisse zusammen :

Dissociation von $SO_2 . 7 H_2O$.

Temperaturgrenzen	Druckgrenzen	Dissociationsproducte
— 9,5° bis — 2,6°	150 mm bis 211 mm	H_2O flüssig u. SO_2 gasförmig
— 2,6° „ +12,1°	211 „ „ 177 cm	H_2O „ „ SO_2 „
+12,2° „ +17,1°	177 cm „ 250 atm	H_2O „ „ SO_2 flüssig

Winkelpunkte der Curve bei — 2,6° und + 12,1°.

Beim Punkte der Schmelzung des Eises (— 2,6°) wird die Spannung des Hydrates bei Gegenwart von Eis gleich derjenigen bei Gegenwart einer Lösung von Schwefeldioxyd.

Dissociation von $Cl_2 . 8 H_2O$.

Temperaturgrenzen	Druckgrenzen	Dissociationsproducte
—10° bis — 0,24°	156 mm bis 248 mm	H_2O fest u. Cl_2 gasförmig
— 0,24° „ +28,7°	248 „ „ ±6 atm	H_2O flüssig „ Cl_2 „
+28,7° „ —	±6 atm „ —	H_2O „ „ Cl_2 flüssig

Winkelpunkte der Curve bei — 0,24° und + 28,7°.

Dissociation von $Br_2 . 10 H_2O$.

Temperaturgrenzen	Druckgrenzen	Dissociationsproducte
— 10° bis — 0,3°	25 mm bis 43 mm	H_2O fest u. Br_2 gasförmig
— 0,3° „ + 6,2°	43 „ „ 93 „	H_2O flüssig „ Br_2 „
+ 6,2° „ —	93 „ „ —	H_2O „ „ Br_2 flüssig

Winkelpunkte der Curve bei — 0,3° und + 6,2°.

H. Le Chatelier (1) wendet eine von Ihm (2) kürzlich

(1) Compt. rend. **101**, 1484 bis 1487. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 26. Le Chatelier bemerkt, daſs van't Hoff in den Ann. néerland. dieselbe Formel aufgestellt und ein sehr elegantes Verfahren zur Berechnung der Coëfficienten bei flüssigen Systemen gegeben habe; vgl. JB. f. 1884, 25.

mitgetheilte Formel zum Ausdruck des allgemeinen Gesetzes des *chemischen Gleichgewichts* auf die *Dissociation des Chlorhydrats* an.

H. W. B. Roozeboom (1) hat auch Seine (2) Untersuchung über *Dissociation des Bromwasserstoffhydrats* $HBr . 2 H_2O$ ausführlich mitgetheilt. In der nachfolgenden Tabelle sind die zuverlässigsten Beobachtungswerthe zusammengefaſst. Auch die *Dichten* der Lösungen, welche nach der Dissociation des Hydrats entstehen, und die Dichten des Hydrats und seiner Lösungen wurden bestimmt und der Schluſs gezogen, daſs die Versuchsergebnisse nicht in Einklang stehen mit der allgemeinen Formel, welche v. d. Waals (3) für die Dissociation der Hydrate des Gases abgeleitet hat. Das Hydrat $HBr . 2 H_2O$ sei das erste, für welches nunmehr der Nachweis erbracht sei, daſs es innerhalb einer Lösung bestehen könne, welche mehr Gas enthält als es selbst.

Dissociation von $HBr . 2 H_2O$.

Spannung	Temp.	Spannung	Temp.	Spannung	Temp.	Spannung	Temp.
0,1 cm	— 24°	30 cm	— 12,45°	$2^1/_2$ atm	— 15,5°	25 atm	— 2,9°
1 „	— 21,8°	36 „	— 12,05°	$2^3/_4$ „	— 14,8°	50 „	— 2,4°
2 „	— 20,0°	44 „	— 11,6°	3 „	— 14,0°	75 „	— 2,0°
4 „	— 18,2°	52,5 „	— 11,3°	4 „	— 11,0°	100 „	— 1,6°
6 „	— 16,8°	1 atm	— 11,5°	5 „	— 8,7°	150 „	— 0,9°
8 „	— 15,8°	$1^1/_4$ „	— 12,0°	6 „	— 7,2°	200 „	— 0,3°
10 „	— 15,1°	$1^1/_2$ „	— 12,6°	7 „	— 5,8°	250 „	+ 0,3°
12 „	— 14,6°	$1^3/_4$ „	— 13,3°	8 „	— 4,7°		
18 „	— 13,6°	2 „	— 14,0°	9 „	— 4,0°		
24 „	— 13,0°	$2^1/_4$ „	— 14,8°	10 „	— 3,4°		

Ausgezeichnete Punkte sind : — 11,3° und 525 mm; — 15,5° und $2^1/_2$ atm; — 3,3° und $10^1/_2$ atm (4).

J. H. van't Hoff (5) giebt einen Erklärungsversuch der Besonderheiten der von Roozeboom (6) bestimmten *Disso-*

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 108 bis 124, 331 bis 346. — (2) JB. f. 1884, 230. — (3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 135. — (4) Vgl. JB. f. 1884, 230. — (5) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 414 bis 417, mit Abbildungen der Curven. — (6) Dieser JB. S. 216.

ciationsspannung des festen *Bromwasserstoffhydrats* in Gegenwart der Lösung, der sich kurz nicht wiedergeben läfst. Der eine Wendepunkt der Curve bei — 15,5° entspreche den Bedingungen, unter welchen die Umwandlungswärme das Vorzeichen ändere beim Durchgang durch Null. Die Umwandlung des Hydrats $2H_2O$. HBr bei — 15,5° und unter einem Druck von 2,5 atm in die Bromwasserstofflösung von der ungefähren Zusammensetzung $2H_2O$. 1,22 HBr unter Absorption von 0,22 HBr vollziehe sich ohne Wärmewirkung. Bei dem vorhergehenden Wendepunkt bei — 11,3° und 52 cm sei die Zusammensetzung der Lösung HBr . $2H_2O$ auch diejenige des Hydrats, während bei niedrigeren Drucken die Säuremenge in der Lösung geringer und im gegentheiligen Fall beträchtlicher sei.

H. W. B. Roozeboom (1) hat die *Dissociation* flüssiger *Verbindungen* untersucht. Die Vereinigung eines festen Körpers mit einigem gasförmigen zu einem festen Körper zeigt eine constante Spannung des gasförmigen Bestandtheils, wenn man es mit einer chemischen Verbindung zu thun hat, und eine veränderliche, mit der Menge des eingeschlossenen Gases abnehmende Spannung, wenn man nur eine Condensation, eine gleichmäfsige Vertheilung der Gastheilchen zwischen den Theilchen des festen Körpers vor sich hat. Hierin liegt ein einfaches Mittel zur Beurtheilung eines festen Körpers, welcher nicht genau einer Formel entspricht. Roozeboom wirft nun die Frage auf, ob man in entsprechender Weise Verbindung und und Lösung unterscheiden könne bei flüssigen zusammengesetzten Körpern, welche einen gasförmigen Bestandtheil in veränderlichem Verhältnifs enthalten. Diese Frage war unlösbar, so lange man nicht eine Flüssigkeit von constanter, von dem Zersetzungsgrad unabhängiger Spannung gefunden hat. Aus der vielfach beobachteten Thatsache, dafs die Menge eines von einer Flüssigkeit gelösten Gases mit dem Druck continuirlich wechsele, ziehen die meisten Chemiker den Schlufs, dafs keine chemische Verbindung nach bestimmten Verhältnissen vorliege.

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 355 bis 383.

Neuerdings hat Gray (1) bei Untersuchung der Verbindungen des Stickoxyds mit gelösten Ferrosalzen die Menge des absorbirten Gases continuirlich veränderlich gefunden mit der Temperatur und dem Druck, mit dem einzigen Unterschied von anderen Gaslösungen, dafs die Löslichkeit nicht proportional ist der Menge der Lösung, sondern der Menge des darin enthaltenen Ferrooxyds. Nach Roozeboom zieht Gray aus seinen Versuchen, welche die Zusammensetzung nur bei der Spannung von 760 mm in Betracht ziehen, mit Unrecht den Schlufs auf das Bestehen bestimmter chemischer Verbindungen und ist die Behauptung von Michaëlis (2) : „das Kriterium der constanten Dissociationsspannung gielt nur für Verbindungen von festen Körpern mit Gasen, nicht aber für solche von Flüssigkeiten und Gasen" verfrüht, so lange man nicht weifs, ob unter den ungeprüften Flüssigkeiten nicht eine von constanter Spannung ist. Die nach den Versuchen von Michaëlis in Atomgewichten berechneten Chlormengen, welche sich mit $^1/_2$ Mol. S_2Cl_2 verbinden, ergeben eine Löslichkeitsänderung, welche derjenigen der in Wasser sehr löslichen Gase ganz entspricht. Dissociirbare Flüssigkeiten mit einem gasförmigen Bestandtheil, wie $BrCl$, $NOCl_2$, $NOCl_3$, $NOBr$, $NOBr_3$, NO_2Cl, NO_2Br, sind von zu zweifelhafter chemischer Natur, wenn sie auch für Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen angesehen werden. Daher schien es Roozeboom nöthig, die Dissociationserscheinungen an Flüssigkeiten zu untersuchen, welche an einem *festen* Bestandtheil und einem *gasförmigen* zusammengesetzt sind. Die Zahl solcher dissociirbarer fester Körper ist sehr gering. Es wurde das *Ammoniumbromid-Ammoniak* $NH_4Br . 3NH_3$ im festen und im flüssigen Zustand untersucht. Die Verbindung $NH_4Br . NH_3$ ist fest, $NH_4Br . 3NH_3$ schmilzt bei 8,7°. Pulverförmiges Ammoniumbromid nimmt langsam Ammoniak auf und bildet zunächst unterhalb 5° die feste Verbindung $NH_4Br . NH_3$, welche oberhalb 5° durch weiteres Aufnehmen von Ammoniak sich all-

(1) Ann. chim. phys. [6] **5**, 145. — (2) Ann. Chem. **170**, 1; JB. f. 1874, 109.

mählich in flüssiges $NH_4Br . 3 NH_3$ verwandelt. Sättigt man diese Flüssigkeit mit Ammoniak unter einem Druck von 760 mm, so ändert sich die Zusammensetzung continuirlich mit der Temperatur von $NH_4Br . 3,75 NH_3$ bei — 10° bis zu $NH_4Br . 2,70 NH_3$ bei 5°; ebenso continuirlich nimmt der Schmelzpunkt ab. Die *Dissociationsspannungen* wurden für das reine $NH_4Br . 3 NH_3$ bestimmt und dann bei Gegenwart verschiedener Mengen von $NH_4Br . NH_3$, ferner für die Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung, welche nach der Schmelzung von $NH_4Br . 3 NH_3$ oder einer Mischung desselben mit $NH_4Br . NH_3$ entstanden. Die Temperaturen lagen zwischen — 25° und + 25°. Alle Bestimmungen wurden an der nämlichen Substanzmenge vorgenommen. Die Spannungen der *Flüssigkeiten* nahmen regelmäſsig in dem Maſse ab als der Ammoniakgehalt geringer wurde. Die Spannungen der Verbindung $NH_4Br . 3 NH_3$ im *festen* Zustand blieben für die nämliche Temperatur constant, unabhängig von dem Dissociationsgrade. Die Spannungen der festen Verbindung sind niedriger als diejenigen der Flüssigkeiten, wachsen aber schneller mit der Temperatur und werden ihnen dann gleich. Jeder Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht eine Temperatur, unterhalb welcher die Spannung constant bleibt, wie groſs auch die Menge des vorher ausgetriebenen Ammoniaks ist. Diese Constanz muſs betrachtet werden als die nothwendige Folge der Bildung des festen Körpers $NH_4Cl . NH_3$, welcher weniger Gas als die Flüssigkeit enthält und sich in dem Maſse absetzt als man Gas austreibt, wodurch eine constante Zusammensetzung der Flüssigkeit bedingt wird, während der sich ausscheidende feste Körper selbst eine viel niedrigere Spannung besitzt. Hiernach stellt Roozeboom folgende Schluſssätze auf für dissociirbare Flüssigkeiten: 1) Eine constante Spannung wird nur im Falle der Bildung eines heterogenen Systems beobachtet. 2) Diese constante Spannung beweist durchaus nicht, daſs diese Flüssigkeit eine bestimmte Verbindung sei. 3) Diese Spannung gewährt kein Mittel zur Entscheidung, ob diese Flüssigkeit als eine Mischung zweier bestimmten Verbindungen anzusehen sei. 4) Die für alle homo-

genen Flüssigkeiten veränderliche Spannung spricht zu Gunsten der gleichförmigen Vertheilung der in der Flüssigkeit enthaltenen Gasmoleküle. — Ferner hat Roozeboom die *Löslichkeit des Chlors in Chromoxychlorid* untersucht, welche rasch mit der bis zu — 26° getriebenen Temperaturerniedrigung zunimmt, während die Spannung sich continuirlich mit der in der Flüssigkeit enthaltenen Chlormenge ändert. Auch die untersuchte *Löslichkeit des Stickoxyds in Brom* ergab eine continuirliche Aenderung der Spannung, wenn die Zusammensetzung zwischen NOBr und $NOBr_2$ sich ändert.

Nach Ed. und Lad. Natanson (1) nimmt das *Verhältnifs K der beiden specifischen Wärmen des Untersalpetersäuredampfs* mit zunehmender Dichte ab, gerade entgegengesetzt, als diefs nach der Untersuchung von Wüllner für CO_2, N_2O, NH_3 und C_2H_4 der Fall ist. Die kleinsten gefundenen Werthe (1,17 bei 15 Proc. Zersetzung) kommen denjenigen nahe, die man für Gase mit fünf-, sechs- u. s. w. atomigen Molekülen meistentheils gefunden hat, während die gröfsten (1,27 bei 57 Proc.) nicht viel kleiner sind, als der für dreiatomige Gase geltende Mittelwerth von K (etwa 1,29). Hiernach *dissociiren* sich N_2O_4-Moleküle in NO_2-Moleküle (2).

G. Erckmann (3) hat die *Dissociationsspannung des Ammoniumcarbamats,* welche Alex. Naumann (4) unter Anwendung des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats bis zu 46° ermittelt hatte, nach dem gleichen Verfahren gefunden für 47,25° (im Schwefelkohlenstoffdampf) zu 361 mm; für 54,75° (im Ameisensäureäthylätherdampf) zu 562,8 mm; für 56,5° (im Acetondampf) zu 632,2 mm. Diese Werthe stehen mit den von Naumann ebenfalls oberhalb 46°, aber mit dem Gay-Lussac'schen Dampfdichtebestimmungsapparat ermittelten, in leidlichem Einklang, wiewohl letztere seinerzeit von Naumann selbst für weniger zuverlässig erklärt wurden. Für

(1) Ann. Phys. [2] **24**, 454 bis 467. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 120; f. 1867, 84. — (3) Ber. 1885, 1154 bis 1156. — (4) JB. f. 1871, 116; Ber. 1871, 783.

Temperaturen von 40° an aufwärts ergiebt sich durch Interpolation aus den von Naumann und von Erckmann unter Anwendung des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparates gefundenen Werthen folgende Tabelle der

Dissociationsspannungen des Ammoniumcarbamats.

40°	248 mm	50°	433 mm
42°	278 "	52°	485 "
44°	311 "	54°	545 "
46°	348 "	56°	614 "
48°	388 "	58°	696 "

Alex. Naumann (1) weist bezüglich der *Dissociationsspannung des Ammoniumcarbamats* darauf hin, daſs die von Isambert (2) nach einem anderen Verfahren, nach Zusammenbringen von zwei Volumen Ammoniak mit einem Volum Kohlendioxyd, gefundenen beträchtlich höheren Werthe unzweifelhaft in dem angewandten Versuchsverfahren begründet sind. Nach Naumann's (3) früheren Erfahrungen über die Zeitdauer des Eintritts der Gleichgewichtsspannung des Ammoniumcarbamats in aufsteigender und in absteigender Richtung muſsten Tage vergehen, bis bei den Isambert'schen Versuchen die Spannung auf die der herrschenden Temperatur zugehörige herabsank. Dagegen haben Naumann und Erckmann (oben) die Gleichgewichtsspannung nicht nur in aufsteigender, sondern auch in absteigender Richtung eintreten lassen, d. h. das Gleichgewicht sowohl nach einer Temperaturerhöhung durch vermehrte Zersetzung als auch nach einer Temperaturerniedrigung durch vermehrte Rückbildung von Ammoniumcarbamat sich herstellen lassen und durch Uebereinstimmung der von beiden Seiten gewonnenen Ergebnisse die Gewiſsheit der Erzielung der richtigen Grenze gewonnen. Naumann macht ferner auf einen, schon von Engel und Moitessier (4) bemerkten, groben Rechenfehler Isambert's aufmerksam, der Letzteren zu einer ganz haltlosen Verdächtigung der Naumann'schen Versuche verleitete.

(1) Ber. 1885, 1157 bis 1159. — (2) JB. f. 1881, 1135. — (3) JB. f. 1871, 117; Ber. 1871, 816. — (4) Compt. rend. 1881, **93**, 899.

V. Meyer und G. G. Pond (1) wurden durch die Beobachtungen von Menschutkin und Konowalow (2), wonach die leicht dissociirbaren Verbindungen *Amylacetat* und *Amylchlorid* bei Temperaturen, bei welchen sie für gewöhnlich unzersetzt verdampfen und die normale Dampfdichte zeigen, großentheils dissociirt werden, wenn sich in dem Verdampfungsapparate rauhe Körper, wie Sand, Asbest oder geschliffene Glastheile finden: veranlaſst, die Versuche mit den genannten Körpern in einem zweckentsprechend abgeänderten Apparat zur *Dampfdichtebestimmung* durch Luftverdrängung in der Weise anzustellen, daſs erst nachdem bei unveränderlicher Temperatur des Anilindampfs das Dampfvolum der zu untersuchenden Verbindung ganz constant geworden war, plötzlich frisch ausgeglühter und wieder erkalteter Quarzsand oder Asbest eingestürzt wurde. Nachdem nach einigen Augenblicken diese Körper sich erwärmt hatten, konnte in keinem Falle, auch nach längerer Zeit, die geringste Vergröſserung des Volums erkannt werden. Es konnte also *keinerlei Einfluſs rauher Körper auf den Grad der Dissociation des tertiären Amylacetats und -Chlorids* erkannt werden (vgl. den nachstehenden Artikel).

D. Konowalow (3) hat die in Gemeinschaft mit Menschutkin (4) begonnenen Versuche über die Rolle der *Contactwirkungen* bei den Erscheinungen der *Dissociation* fortgesetzt, vorwiegend am *tertiären Amylacetat* und *-Chlorid*, bei der Dampftemperatur des siedenden Anilins, unter Ausschluſs jeder Spur von Feuchtigkeit. *Tertiäres Amylacetat* war durch aus einer alkoholischen Lösung gefällte und ausgeglühte *Kieselsäure* schon in 40 Minuten zu 53,1 Proc. zersetzt; fein gestoſsener reiner *Quarz* dagegen bewirkte statt der Zersetzung eine bedeutende Verdichtung des Dampfes auf seiner Oberfläche. Gefälltes und ausgeglühtes *Baryumsulfat* bewirkte Zersetzung. Die Contactwirkung des *Calciumsulfats* nimmt mit der Dauer seiner

(1) Ber. 1885, 1623 bis 1628, mit Abbildung des Apparates. — (2) JB. f. 1884, 58. — (3) Ber. 1885, 2808 bis 2833, mit Abbildungen der Apparate. — (4) JB. f. 1884, 58.

Erhitzung vor dem Versuch ab. *Thierkohle* zeigt Zersetzung, *Korkkohle* nicht. *Chlornatrium* wirkt nicht. Ein *Platin*blech, welches zerschnitten, zusammengerollt und ausgeglüht worden war, ließs keine Zersetzung bemerken; dagegen wirkte es energisch zersetzend nach vorheriger 5 Minuten langer Behandlung mit warmer Schwefelsäure, Waschen mit destillirtem Wasser und mit Alkohol und Trocknen, selbst nach 3 Monate langem Aufbewahren, Waschen mit Alkohol und Trocknen. Durch *Glaspulver* von vierfach verschiedener Feinheit fand keine Zersetzung statt, sondern Absorption des Dampfes, dagegen durch *Glaswolle*, die im Chlorwasserstoffstrom 2 Stunden erwärmt worden war. Das *tertiäre Amylchlorid* wurde bei allen Versuchen durch *Glaswolle* rasch zersetzt und ebenso durch *Glaspulver*, welches eine Woche lang mit Salpetersäure behandelt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet worden war. Bei der Anwendung grofser Glasoberflächen wird die Zersetzung des Amylchlorids sehr beschleunigt. Grundbedingungen für die Contactwirkung sind : *Reinheit* der Oberfläche und Reinheit der Substanz. Durch gewisse Beimischungen, besonders durch die Anwesenheit von Feuchtigkeit wird die Zersetzung des tertiären Amylchlorids in Glasgefäfsen verzögert. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chloramyldampfs bei 183° hängt vollkommen von der Natur der Oberfläche des Gefäfses ab, wie besondere Versuche lehrten, nach welchen sich auch die Oberfläche einer alten schwer schmelzbaren Röhre inactiv zeigte, aber nicht die frische Oberfläche des aus ihr dargestellten Pulvers. Bei einer und derselben Oberfläche hängt die Geschwindigkeit der Zersetzung des tertiären Amylchlorids auch vom *Druck* ab, sie nimmt mit der Verdünnung des Dampfes zu, um bei einem gewissen Grad der Verdünnung einen bestimmten vom Druck unabhängigen Werth zu erreichen; weil dann die Oberflächeneinheit des Glases einen bestimmten von dem Druck unabhängigen Bruchtheil der an sie stofsenden Moleküle zersetzt. Bei Dampfdichtebestimmungen von *Isopropylbromid* und *Propylbromid* mit einem Apparat von schwerschmelzbaren Glase nach dem Luftverdrängungsverfahren erhielt Konowalow ganz

andere Ergebnisse als Aronstein (1), aber mit Asbest als Unterlage die gleichen. Bezüglich der Versuche von V. Meyer und Pond (2) bemerkt Konowalow, daſs die Abweichung jedenfalls entweder in den Eigenschaften des benutzten Asbestes oder in nicht vollkommener Reinheit der Substanz liege; auch seien die Apparate mit feuchter Luft gefüllt gewesen, was für die Contactwirkung ungünstig sei.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

A. Macfarlane (3) stellte neue Versuche an, um die *Metalle* nach der Stärke ihrer elektrischen Erregung durch Reibung in eine *triboëlektrische Reihe* zu ordnen. Kreisrunde Metallscheiben wurden auf einem Glasfuſs isolirt, mit einem Elektrometer verbunden und mit einem Kameelhaarpinsel bei möglichst gleichem Druck und gleicher Geschwindigkeit leicht einmal gerieben. Nach den Angaben des Elektrometers ist dann die Reihenfolge der Metalle nach der Intensität der Erregung : Gold, Platina, Zinn, Silber, Kupfer, Blei, Messing, Nickel, Eisen, Aluminium, Zink, Mangan, Antimon, Wismuth. Eine Vergleichung dieser Reihe mit der elektrochemischen und mit der Contactreihe von Hankel zeigt, daſs *Antimon, Wismuth* und *Zinn* in denselben eine sehr wechselnde Stellung einnehmen.

A. Righi (4) *photographirte* die *Entladungsfunken einer groſsen Leydener Batterie*, welche Funken von zwölf und mehr Centimetern Länge lieferte. Die auf Bromsilbergelatineplatten aufgenommenen Bilder der Funken in Luft werden in 4 Gruppen unterschieden : 1) gewöhnliche weiſse bei geringem Widerstand, 2) solche mit gelber Aureole bei gröſserem Widerstand,

(1) JB. f. 1882, 438. — (2) Dieser JB. S. 223. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 432. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 802.

3) röthliche und rosafarbene bei noch gröfserem Widerstand und 4) weifse oder violette, zusammengesetzt und bei den gröfsten Widerständen fixirt. Auch die Funken, welche zwischen Elektroden in Wasser überspringen, wurden photographirt. Sie sind bei schwachen Entladungen röthlich oder rosa, bei starken weifs und sehr hell und stark photographisch wirkend. Sie haben keine Aureole, wegen der Leitungsfähigkeit des umgebenden Mediums, und sind zuweilen einfach oder mehrfach getheilt.

Die Untersuchungen von E. Villari (1) über die inneren und äufseren *Entladungen der Condensatoren* betreffen das bekannte Phänomen, dafs bei der Ladung einer Leydener Flasche Elektricität auf die Glaswand übergeht und bei der Entladung zurücktritt. Die Erscheinung wurde nach allen Richtungen eingehend studirt; die Mannigfaltigkeit der Versuchsresultate läfst indessen keine kurze Berichterstattung zu.

W. Hempel (2) gab im Anschlufs an eine Untersuchung über den Einflufs der Natur und des Druckes der Gase auf die Elektricitätsentwickelung der Influenzmaschine (3) nähere Ausführungen über die Construction einer *Influenz-Elektrisirmaschine*, welche sich in einem geschlossenen, hohen Gasdruck gestattenden Behälter dreht. Der wachsende Druck des Gases bringt eine sehr grofse Vermehrung der producirten Elektricitätsmengen hervor.

E. Lommel (4) beschrieb als zweckmäfsig eine Abänderung in der Anordnung der Belege und Kämme einer Holtz-schen *Influenzmaschine*.

J. Klemenčič (5) veröffentlichte eine Experimentaluntersuchung über die *Dielektricitätsconstanten einiger Gase und Dämpfe*, welche vornehmlich zu dem Zwecke unternommen worden war, um die aus der elektromagnetischen Lichttheorie Maxwell's folgende Uebereinstimmung zwischen der Quadratwurzel dieser Constanten und dem *Brechungsexponenten*

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 804. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 487. — (3) JB. f. 1884, 234. — (4) Ann. Phys. [2] **25**, 678. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **91**, 712.

des Gases zu prüfen. Boltzmann (1) hatte in dieser Hinsicht befriedigende Zahlen erlangt, während Beobachtungen von Ayrton und Perry (2) die Uebereinstimmung nicht zeigten. Die Beobachtungen von Klemenčič, welche unter Anwendung galvanometrischer Methoden erhalten wurden, während die früheren Beobachter elektrometrische Methoden benutzt hatten, führen zu einer befriedigenden Bestätigung des aus der Lichttheorie folgenden Gesetzes für einige Gase, für andere nicht. — Ueber die Einzelheiten der Versuchsanordnung können wir nicht berichten. Als Condensator diente ein System von kreisförmigen vernickelten Messingplatten, welche durch zwischengelegte Hartgummiplättchen von einander getrennt und zur Säule geschichtet wurden. Dieser Condensator befand sich unter der Glocke einer Luftpumpe; er wurde mit Hülfe eines Stimmgabelunterbrechers abwechselnd durch Verbindung mit einer Säule geladen und wieder entladen. Zur Strommessung diente ein Meyerstein'sches Galvanometer. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Untersuchung zusammengestellt und mit den entsprechenden von Boltzmann resp. Ayrton und Perry gefundenen verglichen; die Zahlen n der letzten Columne sind die Brechungsindices.

Gas	$\sqrt{D}$ nach Ayrton und Perry	$\sqrt{D}$ nach Boltzmann	$\sqrt{D}$	n
Atmosphärische Luft	1,000750	1,000295	1,000293	1,0002927
Wasserstoff . . .	1,000650	1,000132	1,000132	1,0001387
Kohlensäure . .	1,00114	1,000473	1,000492	1,0004544
Kohlenoxyd . .	—	1,000345	1,000347	1,0003350
Stickoxydul . .	—	1,000497	1,000579	1,0005159
Oelbildendes Gas .	—	1,000656	1,000729	1,000720
Sumpfgas	—	1,000472	1,000476	1,000442
Dampf des Schwefelkohlenstoffs . . .	—	—	1,001450	1,001478
Dampf der schwefligen Säure . . .	1,00260	—	1,00477	1,0007036
Dampf des Aethers .	—	—	1,00372	1,001537
Dampf des Chloräthyls	—	—	1,00776	1,001174
Dampf des Bromäthyls	—	—	1,00773	1,001218

(1) JB. f. 1874, 141, 143. — (2) JB. f. 1878, 147.

W. Hankel (1) machte gegenüber einer Abhandlung von B. v. Kolenko (2) über die *Thermoëlektricität des Bergkrystalls*, in welcher die Seinen früheren Beobachtungen widersprechende Angabe gemacht wurde, dafs auf einfachen Individuen dieses Minerals beim Erkalten diejenigen Kanten des Prisma's, welche die Trapezoëderflächen tragen, positive, die zwischenliegenden dagegen negative Elektricität zeigen, auf den Wortlaut Seiner Abhandlungen aufmerksam (3). Es folgt aus dieser, dafs v. Kolenko, wie früher Friedel (4), eine thermoëlektrische Erscheinung zu sehen glaubte, während Er eine actinoëlektrische Spannung auf dem Krystall hervorgebracht hatte, und dafs die Beobachtungen, richtig gedeutet, Hankel's Regel bestätigen.

C. Friedel und J. Curie (5) haben in Verfolgung einer früheren Arbeit von Friedel (6) die *Pyroëlektricität des Topases* aufs Neue untersucht. Entgegen älteren Beobachtungen sollte der Topas eine Pyroëlektricitätsaxe parallel der Prismenaxe besitzen. Durch gegenwärtige Untersuchung wird dieses Resultat bestätigt. Bei einzelnen Stücken luden sich beide Enden der Axe mit gleichnamiger Elektricität; wurde eins derselben dann abgeschliffen, so zeigte es dann entgegengesetzte Elektricität, woraus geschlossen wird, dafs das Stück aus mehreren parallel der Endfläche verwachsenen hemitropen Theilen bestand. Bei anderen Stücken wurde eine horizontale pyroëlektrische Axe gefunden, welche ebenfalls durch Zwillingsbildung erklärt werden, ebenso wie die früher beobachteten centralen Axen.

J. Kerr (7) theilte Versuche über die *elektrooptische Wirkung einer geladenen Franklin'schen Tafel* mit, welche gegenüber der Schlufsfolgerung G. Wiedemann's (Elektricitätslehre **2**, 125), dafs in einer gleichmäfsig geladenen Franklinschen Tafel keine Doppelbrechung eintrete, sondern nur bei ungleicher Vertheilung der elektrischen Kraft oder bei ungleichen Belegungen — darthun sollen, dafs die elektrooptische Doppel-

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 150. — (2) JB. f. 1884, 234. — (3) JB. f. 1876, 108; f. 1881, 87; f. 1883, 198, 199. — (4) JB. f. 1880, 175. — (5) Compt. rend. **100**, 213. — (6) JB. f. 1880, 175. — (7) Phil. Mag. [5] **20**, 363.

brechung von der Natur des elektrischen Feldes und der Vertheilung der Kraft unabhängig ist.

A. Righi (1) hat neue Untersuchungen über das Kerr'sche *Phänomen* angestellt. Die Details derselben entziehen sich indessen unserer Berichterstattung.

Die Untersuchung von E. Van Aubel (2) über den *Einfluſs des Magnetismus auf die Polarisation der Dïelektrica* wurde unternommen, um die Frage zu prüfen, ob das Hall'sche *Phänomen* auch in Dïelektricis existirt. Der Erfolg war ein negativer.

P. H. Ledeboer (3) beschreibt ein *Entladungselektrometer*, welches im Wesentlichen ein Goldblattelektrometer ist, in dessen Inneres eine zur Erde abgeleitete Metallkugel eingeführt wird. Wenn die Goldblättchen elektrisch geladen werden, stoſsen sie einander ab und das eine derselben berührt die abgeleitete Kugel, wodurch das Elektroskop wieder entladen wird. Ist das letztere mit einem elektrisirten Körper oder mit einem Pole einer galvanischen Säule verbunden, so geschieht die Entladung periodisch; die Periode hängt von der Leitungsfähigkeit des die Elektricitätsquelle mit dem Elektrometer verbindenden Leiters ab, und bei elektrisch geladenen Leitern giebt die Zahl der Entladungen ein relatives Maſs für die Gröſse der Ladung.

G. C. Foster hat im Jahr 1872 eine nicht im JB. erwähnte Abhandlung über eine veränderte Form der Wheatstone'schen *Brücke* und Methoden zur *Messung kleiner Widerstände* veröffentlicht, aus welcher die Annalen der Physik (4) einen Auszug bringen.

J. Trowbridge und H. V. Hayes (5) benutzen die *Photographie* bei der *Messung elektrischer Ströme*, namentlich zur Registrirung veränderlicher Stromstärken. Das Verfahren ist im Princip sehr einfach; von einem mit der Galvanometernadel verbundenen Concavspiegel wird der Strahl einer Lampe

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 801. — (2) Belg. Acad. Bull. [3] **10**, 609. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 342. — (4) Ann. Phys. [2] **26**, 239. — (5) Sill. Am. J. [3] **29**, 374.

auf ein sensitives Papier geworfen, welches durch ein Uhrwerk in verticaler Richtung bewegt wird.

Ducretet's (1) *Galvanometer* für starke und hoch gespannte Ströme wurde auch im polytechnischen Journal beschrieben (2).

A. Mauri (3) beschreibt ein *neues Galvanometer*, bei welchem die durch den Strom abgelenkte Magnetnadel durch einen in der Richtung der Axe des Drahtkreises genäherten Magneten in die Ruhelage zurückgeführt wird.

R. W. Willson (4) beschreibt ein empfindliches *Galvanometer* mit meſsbarem Reductionsfactor.

A. Gaiffe (5) hat ein *Galvanometer mit krummlinigem Rahmen* construirt, bei welchem die Ablenkung der Magnetnadel wegen der Anordnung des Rahmens bis zum 70. Grad des Kreisbogens der Stromintensität proportional ist. Die Drahtwindungen bilden über und unter der Magnetnadel, parallel zu ihrer Schwingungsebene, Figuren, welche mit den katacaustischen Linien Aehnlichkeit haben, wenn man deren concave Seiten einander zuwendet. Die Hörner liegen nahe der Rotationsaxe der Nadel.

J. Trowbridge (6) verbindet mit einem von Ihm früher construirten *Cosinusgalvanometer* einen zweiten festen Drahtkreis, der in verticaler Lage in der Meridianebene aufgestellt und durch den der zu messende Strom geleitet wird. Der drehbare Drahtkreis wird mit einem Daniell'schen Element verbunden und so lange gegen den Horizont geneigt, bis die Nadel auf Null steht. Dann läſst sich aus den bekannten Windungszahlen, den Radien der Stromkreise und dem Cosinus des Neigungswinkels die gesuchte *Stromstärke* berechnen.

E. Kittler (7) beschrieb eine Methode zur *Messung von Stromstärken*, welche gestattet, Ströme in der verschiedensten Intensität auf dieselbe Weise mit dem gleichen Grade von Ge-

(1) JB. f. 1884, 232. — (2) Dingl. pol. J. **256**, 120. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 688. — (4) Ann. Phys. [2] **26**, 44. — (5) Compt. rend. **100**, 794. — (6) Sill. Am. J. [3] **29**, 236. — (7) Ann. Phys. [2] **24**, 593.

nauigkeit zu messen. Dieselbe beruht auf der Anwendung einer Nebenschliefsung zum Spiegelgalvanometer.

M. Bellati (1) verwendet zur *Messung starker Ströme* eine Multiplicatorrolle, in welcher ein dünner Wismuthstab so aufgehängt ist, dafs er mit den Windungen der Rolle einen Winkel von 45° bildet.

J. W. Giltay (2) construirte ein neues *Elektrodynamometer*, das hauptsächlich zur Messung telephonischer Wechselströme dienen soll. Dasselbe beruht auf der Erscheinung, dafs ein unmagnetisches Eisendrahtbündel, dessen Axe mit der Windungsebene einer es umgebenden Drahtspirale einen Winkel bildet, durch einen elektrischen Strom, der den Draht durchläuft, magnetisirt und abgelenkt wird.

A. Achard (3) gab eine Beschreibung und theoretische Besprechung der *Quecksilbergalvanometer* von Lippmann (4).

O. Dittmar (5) benutzt zur *Strommessung* eine Nicholson'sche *Senkwage* mit einem unten eingeschmolzenen verticalen Eisendraht, welcher in eine das cylindrische Schwimmgefäfs umgebende Drahtspirale hinabgezogen wird, wenn diese ein Strom durchfliefst.

F. de Lalande (6) verwendet in ähnlicher Weise ein *Aräometer*, in dessen Innern sich ein Bündel weicher Eisendrähte befindet und welches in einem von einer Drahtspirale umgebenen Glasgefäfs schwimmt, zur *Messung elektrischer Ströme.*

J. Trowbridge und H. V. Hayes (7) beschrieben eine Einrichtung, den Strom einer Gleichstrom-Dynamomaschine in *alternirende Ströme* zu verwandeln.

P. Novikoff (8) suchte diejenige *Gruppirung galvanischer Elemente* zu bestimmen, bei welcher nicht die Stromstärke, sondern das Verhältnifs der nutzbaren Stromarbeit zur Gesammtleistung das Maximum erreicht. Er discutirte drei Specialfälle:

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 689. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 325. — (3) Arch. ph. nat. [3] **14**, 71. — (4) JB. f. 1884, 232. — (5) Ann. Phys. Beibl. **9**, 689. — (6) Compt. rend. **101**, 742. — (7) Sill. Am. J. [3] **29**, 377. — (8) Ann. Phys. Beibl. **9**, 344.

1) Erwärmung und Beleuchtung, 2) chemische Zersetzung, 3) mechanische Arbeit. Für alle diese Fälle soll der Nutzeffect einer Batterie von N Elementen, welche in x gleiche Parallelgruppen von je n Elementen hintereinander verbunden sind, um so gröſser sein, je kleiner die Anzahl x der Gruppen ist.

W. von Beetz (1) hat die elektromotorische Kraft und den inneren Widerstand Seiner im vorigen JB. besprochenen *galvanischen Trockenelemente* (2) einer genaueren Untersuchung unterzogen und in gleicher Weise wie Daniell-Elemente mit festem Elektrolyten auch Elemente mit Silber in einem Gypsbrei, dem fein vertheiltes Chlorsilber beigemengt war, zusammengestellt. Diese haben indessen eine geringe elektromotorische Kraft, welche sich beim Schlieſsen des Elementes schnell noch verringert.

J. J. Colemann (3) empfiehlt die Anwendung von *Eisen* in *Eisenvitriol*lösung statt Zink in Zinkvitriollösung für Batterien. Das von Ihm construirte *Element* besteht aus einem kupfernen Gefäſs, auf dessen Boden sich eine Schicht von concentrirter Kupfervitriollösung befindet; über dieser Schicht befindet sich eine Lösung von Eisenvitriol, die wenig in die schwerere Kupfersalzlösung diffundirt und in welche eine Eisenplatte taucht. Um die Kupfervitriollösung durch Nachfüllen concentrirt erhalten zu können, taucht ein Trichterrohr in dieselbe. Die elektromotorische Kraft des Elementes beträgt nur 0,56 des Daniell'schen.

Przibram, Scholz und Wenzel (4) stellten ein constantes *Element* her, indem Sie die Salpetersäure eines Grove-schen oder Bunsen'schen Elementes von der Flüssigkeit am Zink (Kochsalzlösung oder alkalische Lösung) durch zwei Thoncylinder trennten, zwischen welchen bis zur halben Höhe Schwefelsäure gegossen wurde.

F. Kühmaier und J. Wannieck (5) beschreiben ein

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 13. — (2) JB. f. 1884, 236. — (3) Chem. Soc. Ind. J. **4**, 728. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 182. — (5) Ann. Phys. Beibl. **9**, 685.

galvanisches Element, bei welchem die Elektrodenplatten aus Kupfer und Zink in zwei durch eine poröse Membran getrennten Kästen rotiren. Die Zinkelektrode taucht unten in Quecksilber.

E. E. Senet's (1) *Element* besteht aus einem Zinkcylinder in angesäuertem Wasser ($^1/_{10}$) und einer Kohlenelektrode in einer porösen Zelle, welche mit einer gesättigten Lösung von 500 g *Kaliumeisenalaun* in 1 Liter Wasser, gemischt mit 500 g Schwefelsäure und 40 g Salpetersäure gefüllt ist.

J. Bimswanger (2) construirte ein *galvanisches Element* aus schwammigem oder fein vertheiltem *Blei*, welches entweder auf eine Bleiplatte aufgetragen oder für sich angewendet wurde, Zink und Salmiaklösung. Zink wird hierbei positive Elektrode.

J. Carpentier (3) hat, um dem *Chromsäureelement* mit Zink- und Kohlenplatten gröfsere Constanz zu geben, die röhrenförmige Kohle mit einem Glasgefäfs verbunden, so dafs das Ganze die Form eines Saughebers hat. Wenn beide Enden desselben in ein Gefäfs mit der elektrolytischen Flüssigkeit tauchen, so wird die nach Stromschlufs durch die Auflösung schwerer werdende Flüssigkeit in dem Elementenglas durch frische ersetzt.

A. Dupré (4) hat, um die unangenehmen Dämpfe der Bunsen'schen *Batterie* unschädlich zu machen, in der Salpetersäure *Kaliumdichromat* gelöst (75 g auf 1 Liter Säure). Die elektromotorische Kraft war 1,5 bis 1,7 Volt. Man vergleiche übrigens ähnliche Einrichtungen von Böttger (5) und Gibbs (6).

A. d'Arsonval (7) empfiehlt zum gleichen Zwecke Zusatz von *Harnstoff* zur Salpetersäure oder Verdünnung derselben mit Harn. Letzeres Mittel hat indessen ein Aufschäumen der Flüssigkeit zur Folge. — Salpetersäure verwirft d'Arsonval überhaupt als zu kostspielig. Um einen Depolarisator zu haben, der eine ökonomischere Ausnutzung gestattet, construirte Er ein *neues Element*, in welchem die Salpetersäure durch eine Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure ersetzt wird und das geöffnet

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 686. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 685. — (3) Compt. rend. **100**, 819. — (4) Compt. rend. **100**, 987. — (5) JB. f. 1872, 122. — (6) JB. f. 1876, 111. — (7) Compt. rend. **100**, 1165.

eine elektromotorische Kraft von ungefähr 1,5 Volt. hat. Nach Stromschlufs wird auf der Kohle, der man praktisch eine grofse Oberfläche giebt, Kupfer niedergeschlagen, das sich aber von selbst wieder löst. Die Auflösung wird beschleunigt, wenn man in die Thonzelle Luft einbläst.

E. Vohwinkel (1) beschrieb ein *neues Element mit übermangansaurem Alkali,* welches nach den mitgetheilten Messungen eine grofse Constanz bei hoher elektromotorischer Kraft zeigt. Ein Bleicylinder wird mit Schwefelsäure von 25° B. gefüllt und ein durchlöcherter Einsatz mit 300 g krystallisirtem übermangansaurem Kali in denselben eingehängt; als Anode dient eine Zinkplatte. Die Spannung beträgt bei dieser Anordnung 2,3 Volt., welche in Folge der Abscheidung von Mangansuperoxyd auf dem Bleicylinder auf 1,8 Volt. sinkt. Auch der innere Widerstand wird hierdurch gröfser. Von dem Sauerstoffgehalt des Salzes ist übrigens nur $^3/_8$ wirksam.

Jablochkoff (2) beschrieb ein *neues Element,* welches Er *Autoaccumulator* nennt. Dasselbe besteht aus einer flachen Schale von *Blei* oder einem mit Blei ausgelegtem Gefäfs, in welche Stücke eines oxydirbaren Metalls (Natrium, Natriumamalgam, Zink oder Eisen) gelegt werden. Auf diese Metallstückchen wird eine poröse Masse (Sägespäne oder dergl.) geschichtet und mit Kochsalz- oder besser Chlorcalciumlösung getränkt, wenn nicht Natrium angewendet wird. Bei diesem ist keine Flüssigkeit nothwendig, da die sich bildende Soda Wasser aus der Luft anzieht. Die Ströme zwischen der Bleischale und dem darauf liegenden Metall beladen erstere mit Wasserstoff. Wird nun auf die poröse Masse in der Schale ein System von Kohlenröhren gesetzt und die Kohle mit dem Blei der Schale verbunden, so entsteht ein Polarisationsstrom, dessen elektromotorische Kraft mit Natriumamalgam 2,2, mit Zink 1,6, mit Eisen 1,1 Volt. beträgt. Der innere Widerstand eines

(1) Dingl. pol. J. **256**, 218. — (2) Compt. rend. **100**, 1214; Dingl. pol. J. **257**, 38 (Ausz.); Chem. Centr. 1885, 623 (Ausz.).

Elementes ist 0,25 bis 0,5 Ohm, je nach der Dicke der porösen Schicht.

S. Bidwell (1) hat eine Untersuchung über Volta'sche *Elemente mit festen Elektrolyten*, welche Er *Schwefelzellen* nennt, angestellt. Dieselben bestehen aus Platten von *Silber* und *Kupfer*, zwischen welche eine Mischung von Schwefel mit den Sulfiden von Kupfer und Silber geschichtet ist. Die Platten werden stark gegeneinandergepreſst und bilden dann eine Zelle, welche bei gewöhnlicher Temperatur einen constanten Strom liefert, wobei das Silber zur positiven Elektrode wird. Eine solche Zelle, in welcher die elektrolytische Mischung aus 5 Theilen *Schwefel* mit 1 Theil *Schwefelkupfer* besteht und eine Schicht von 3 mm Dicke bildet und welche eine Oberfläche von 3 qcm hat, besitzt eine elektromotorische Kraft von 0,712 Volt und einen inneren Widerstand von 6537 Ohm. Wird der Gehalt der Mischung an Schwefelkupfer vergröſsert, so vermindert sich sowohl der innere Widerstand als auch die elektromotorische Kraft. Eine nur Schwefelkupfer enthaltende Zelle giebt gar keinen Strom. Eine Zelle mit Schwefelsilber ohne freien Schwefel liefert sogar einen Strom, dessen Richtung demjenigen entgegengesetzt ist, welchen man bei Mischung mit Schwefel erhält. Bei Anwendung von Eisen oder Gold statt Silber tritt kein Strom ein. Der Strom in einer Silberkupferzelle bei Zusatz von Schwefel zum Sulfid wird durch die Einwirkung des Lichts geschwächt, durch Wärme verstärkt. Es ist zweifelhaft, ob sich dabei die elektromotorische Kraft oder der Widerstand sich ändert. Geht ein Batteriestrom durch zwei Silberplatten, welche eine Mischung von Schwefel und Schwefelsilber zwischen sich enthalten, so tritt eine Polarisation ein, welche nach Unterbrechung des Batteriestroms durch den Polarisationsstrom nachgewiesen werden kann.

A. Racchetti (2) hat die *Erdströme* zwischen Kupferplatten, welche im Abstand bis zu 16,3 m in die Erde einge-

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 328; Chem. News **52**, 219. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 685.

senkt wurden, gemessen und Beobachtungen über die ziemlich constante elektromotorische Kraft zwischen in die Erde eingegrabenen Zink- und Kohlecylindern angestellt.

A. Gaiffe (1) hat früher als *Volt-Etalon* ein Element mit *Silberchlorür* und *Zinkchlorür*lösung mit 5 Proc. Salzgehalt empfohlen. Die Angaben über die elektromotorische Kraft dieser Combination werden jetzt berichtigt. Bei Anwendung reiner Substanzen und bei 18° C. giebt das Element eine elektromotorische Kraft von nur 0,98 Volt. Um dieselbe auf 1 Volt zu bringen, mufs man das specifische Gewicht der Lösung auf 107 bringen. Wegen der Polarisation und der Erwärmung des Elementes darf man das Element nur dann zu exacten Messungen benutzen, wenn der Stromkreis sehr grofsen Widerstand besitzt (mindestens 5000 Ohm).

J. A. Fleming (2) giebt in einer Abhandlung *über das Daniell'sche Element* als Normalelement zur Messung elektromotorischer Kräfte eine Zusammenstellung eigener und fremder Untersuchungen über die elektromotorische Kraft desselben und den Einflufs, welchen die Beschaffenheit der Elektroden, die Dichtigkeit der elektrolytischen Flüssigkeiten und die Temperatur auf das Element ausüben.

Fleming (3) hat die Zelle der als *Normalelement* zu benutzenden Daniell ganz aus Glas hergestellt; die eigentliche Zelle ist ein U-förmiges Rohr, in dessen Schenkel ein Stab von reinem, nicht amalgamirtem Zink resp. ein Stab von frisch elektrisch niedergeschlagenem Kupfer eingeführt wird. An jedem Schenkel ist oben ein Gefäfs zur Aufnahme der Lösungen angebracht, das durch einen Hahn gegen das U-Rohr abgesperrt werden kann. Letzteres ist ebenfalls mit 2 Hähnen zum Ablassen der Flüssigkeiten versehen; der eine Hahn befindet sich unten an der Biegung des Rohres, der andere an der Stelle, wo die Flüssigkeiten sich berühren. Die Lösungen sind Zinksulfat von 1,4 spec. Gewicht bei 15° und Kupfersulfat vom spec. Ge-

(1) Compt. rend. **101**, 431. — (2) Phil. Mag. [5] **20**, 126. — (3) Dingl. pol. J. **258**, 319.

wicht 1,1 bei 15°. Sind diese specifischen Gewichte genau hergestellt, so ist die elektromotorische Kraft gleich 1,072 Volt.

E. Reynier (1) empfiehlt als *Normalelement* zur Messung elektromotorischer Kräfte die Kette Kupfer-Zinkamalgam-Kochsalz (200 Theile in 1000 Theilen Wasser). Die Kupferplatte hat die Form eines gefalteten Cylinders und ihre Oberfläche ist etwa 300 mal so grofs als die der Zinkplatte. Die elektromotorische Kraft ist 0,82 Volt zwischen 5 und 40°. Mit gewöhnlichem Zink und Zinksulfat ist die elektromotorische Kraft 1 Volt.

J. Hopkinson (2) erörterte in einer Abhandlung über den *Sitz der elektromotorischen Kräfte in einem Volta'schen Element* die sich widersprechenden Ansichten, dafs die Potentialdifferenz zwischen Zink und Kupfer entweder durch die elektrostatischen Methoden oder durch die Peltier'sche Wirkung gemessen wird. Die Erörterung ist theoretisch gehalten, weshalb wir nicht näher darüber berichten können.

O. J. Lodge (3) giebt in einer Abhandlung über den *Sitz der elektromotorischen Kraft in einer Volta'schen Zelle* eine kurze Uebersicht über die älteren Arbeiten zur Aufklärung der Frage, ob die elektromotorische Kraft beim Volta'schen Fundamentalversuch durch den Contact der Metalle hervorgebracht werde oder einer anderen Ursache zuzuschreiben sei. Den beachtenswerthesten Theil der Abhandlung bildet eine ausführliche Discussion über neuere die Contacttheorie betreffende Arbeiten und eine Darstellung der eigenen Ansichten Lodge's. Derselbe hält eine wirkliche Entwickelung elektromotorischer Kräfte bei dem Contact zweier Metalle für erwiesen und erklärt dieselbe als eine Folge einer molekularen Bewegung an der Oberfläche der Metalle, welche für jeden Körper eine specifische ist. — Die materiellen *Moleküle* bewegen sich nicht unabhängig von der *Elektricität*, und umgekehrt bewegt sich keine Elektricität unabhängig von der wägbaren Materie. Jedem Material

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 182. — (2) Phil. Mag. [5] **20**, 336. — (3) Phil. Mag. [5] **19**, 153, 254, 340, 487; **20**, 372.

entspricht ein specifischer Widerstand und eine bestimmte Stärke der molekularen Bewegung; das Product dieser beiden Gröfsen ist als eine elektromotorische Kraft aufzufassen. So lange keine Ursache vorhanden ist, welche die Moleküle verhindert, symmetrisch um einen Bewegungsmittelpunkt zu vibriren, tritt trotz dieser elektromotorischen Kraft keine Strömung der Elektricität ein, wohl aber, wenn bei der Berührung zweier Körper von ungleicher Wärme oder ungleicher Natur eine solche Verhinderung eintritt. Dann wird die Elektricität in der Richtung der stärkeren Bewegung fortgeführt. In dieser Weise erklärt Lodge sowohl die Contactkraft, als auch die *Thermoëlektricität* und das Peltier'sche Phänomen. Eine Reihe von Thatsachen werden unter den gewonnenen Gesichtspunkten betrachtet, so in einem besonderen Kapitel die von Sir W. Thomson aus den Erscheinungen der Contactelektricität abgeleitete Atomgröfse. — In der letzten Veröffentlichung bespricht Lodge die Theorien von Wiedemann und Helmholtz über den Ursprung der elektromotorischen Kraft in der Volta'schen Kette.

C. R. A. Wright und C. Thompson (1) haben Ihre Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der *chemischen Affinität und die elektromotorische Kraft* fortgesetzt. In dem letzten Theil Ihrer früheren Arbeiten (2) hatten Dieselben gezeigt, dafs die Wirkung einer Veränderung in dem Molekulargehalt einer Salzlösung, welche die eine Platte eines Elementes mit zwei Flüssigkeiten umgiebt, merklich unabhängig ist von der Natur der anderen Flüssigkeit und der anderen Platte. Für ein solches Element kann entsprechend diesem Versuchsresultat die elektromotorische Kraft aufgefafst werden als die Differenz zweier Constanten, von welchen jede sich auf ein Metall und die umgebende Flüssigkeit bezieht und die „voltaïsche Constanten" genannt wurden:

$$E = C_1 - C_2,$$

(1) Phil. Mag. [5] **19**, 1, 102, 197. — (2) JB. f. 1884, 240, 241.

wobei diese Differenz das + Vorzeichen erhält, wenn die Combination, welche C_1 entspricht, das höhere Potential besitzt. Beispielsweise erhält für Zink in Zinksulfat, Kupfer in Kupfersulfat letzteres das höhere Potential; bezieht sich nun C_1 auf Kupfer, C_2 auf Zink in Sulfatlösung, so ist $C_1 - C_2 = +1,114$; während, wenn C_1 sich auf Magnesium bezieht, $C_1 - C_2 = -0,725$ wird, Zink also das höhere Potential erhält. Die Volta'schen Constanten wurden für eine grofse Anzahl von Metallen und Lösungen bestimmt und mit den entsprechenden Wärmetönungen verglichen, wobei J. Thomsen's (1) Bestimmungen zu Grunde gelegt wurden. In den meisten Fällen differirten die aus den Wärmetönungen und die aus den Volta'schen Constanten berechneten Werthe für die elektromotorische Kraft eines Elementes, oft um 1 Volt. Die Ursache dieser Abweichungen wird in einer thermoëlektrischen Differenz gesucht, für welche zwei neue thermovoltaïsche Constanten k_1 und k_2 eingeführt werden. Die effective elektromotorische Kraft E eines Elementes wäre dann zu berechnen aus derjenigen E_H, welche der Wärmetönung entspräche, und diesen neuen Constanten :

$$E = E_H + k_1 - k_2.$$

Der Werth der thermovoltaïschen Constanten soll sich in derselben Weise ändern, wie die voltaïschen Constanten. Dabei kann $k_1 - k_2$ Null sein, und es kann die Differenz von Null verschieden sein und von gleichem sowohl als von entgegengesetztem Vorzeichen wie E_H. Im ersten Falle entspricht die effective elektromotorische Kraft der Wärmetönung, im zweiten Falle ist sie gröfser, im dritten kleiner als diese. Eine kurze Uebersicht über die mittleren Werthe der Constanten einiger Metalle in Lösungen von m Molekülen Zinksalz in 100 Molekülen Wasser bei 18° C. wird durch die folgende Tabelle gegeben :

(1) Vgl. die vorhergehenden Bände des JB. unter „Thermochemie".

Metall	Umgebende Flüssigkeit	m	Volta-Constante	E_H	Thermovoltaïsche Constante
Kupfer	Sulfat . . .	0,1 bis 2,25	1,114 unveränderlich	1,105 unveränderlich	+ 0,009
	Nitrat . . .	0,25 bis 8,0	1,066 bis 1,109	1,105 bis 1,100	—0,039 bis +0,005
	Acetat . . .	0,25	1,091	1,111	— 0,020
	Chlorid: $CuCl_2$ in $CuCl_2$ suspendirt od. $CuCl_2$ allein	0,25	1,099	1,038	+ 0,061
	Chlorid: $CuCl_2$ in $CdCl_2$-Lösung . .	0,25	1,001		— 0,037
	Chlorid: $CuCl_2$ in $ZnCl_2$-Lösung . .	0,25	0,988		— 0,050
Cadmium	Sulfat . . .	0,1 bis 5,0	0,362 bis 0,357	0,357 bis 0,367	+0,005 bis —0,010
	Nitrat . . .	0,25	0,352	0,357	— 0,005
	Chlorid . .	0,25 bis 8,0	0,330 bis 0,262	0,366 bis 0,240	— 0,036 bis +0,045
	Bromid . .	0,25	0,315	0,338	— 0,023
	Jodid . . .	0,25	0,322	0,279	+ 0,043
Silber	Sulfat . . .	0,042	1,539	1,890	— 0,351
	Nitrat . . .	0,25 bis 2,0	1,495 bis 1,556	1,890	—0,395 bis —0,334
	Acetat . . .	0,057	1,489	?	wahrscheinlich nahe — 0,40
	Chlorid: AgCl suspendirt in $ZnCl_2$.	0,25 bis 6,0	1,080 bis 1,014	1,192 bis 1,076	—0,112 bis —0,062
	Chlorid: AgCl in $CdCl_2$-Lösung . .	0,25	1,089	1,192	— 0,103
	Chlorid: AgCl in $CuCl_2$-Lösung . .	0,25	1,137		— 0,055
	Bromid: AgBr in $ZnBr_2$-Lösung . .	0,25	0,906	1,005	— 0,099
	Jodid : AgJ in ZnJ_2-Lösung . .	0,25	0,706	0,726	— 0,020
Blei	Sulfat: $PbSO_4$ in $ZnSO_4$-Lösung . .	0,1 bis 5,0	0,536 bis 0,487	0,712 bis 0,704	—0,176 bis —0,217
	Sulfat: $PbSO_4$ in $CdSO_4$-Lösung . .	0,1 bis 5,0	0,550 bis 0,505		—0,162 bis —0,199
	Nitrat . . .	0,25 bis 2,0	0,580 bis 0,591	0,789 bis 0,716	—0,179 bis —0,125
	Acetat . . .	0,25	0,607	0,770	— 0,163
	Chlorid . .	0,05	0,591	0,813	— 0,222
	Bromid . .	0,037	0,571	0,806	— 0,235

Metall	Umgebende Flüssigkeit	m	Volta-Constante	E_H	Thermovoltaïsche Constante
Blei	Jodid : PbJ_2 in ZnJ_2-Lösung	0,25	0,455	0,457	— 0,002
Eisen	Sulfat	0,1 bis 1,0	0,432 bis 0,398	0,284	+ 0,148 bis + 0,114
	Chlorid	0,25	0,488	0,284	+ 0,204
	Bromid	0,25	0,418	0,284	+ 0,134
Quecksilber	Sulfat : Hg_2SO_4 in $ZnSO_4$-Lösg.	0,1 bis 5,75	1,457 bis 1,514	?	wahrscheinlich + 0,25 bis + 0,30
	Nitrat (Mercuro-)	0,25	1,499	1,202	+ 0,297
	Chlorür: HgCl in $HgCl_2$-Lösung	0,25	1,257	0,668	+ 0,589
	Chlorür: HgCl in $CdCl_2$-Lösung	0,25	1,141		+ 0,473
	Chlorür: HgCl in $ZnCl_2$-Lösung	0,25 bis 9,5	1,123 bis 0,988	0,668 bis 0,536	+ 0,455 bis + 0,481
	Bromür: HgBr in $ZnBr_2$-Lösung	0,25	0,972	0,500	+ 0,472
	Jodür : HgJ in ZnJ_2-Lösung	0,25	0,801	0,267	+ 0,534
Magnesium	Sulfat	1,0	— 0,725	— 1,634	+ 0,909
	Nitrat	0,25	— 0,530	— 1,631	+ 1,101
	Chlorid	0,25	— 0,701	— 1,634	+ 0,933
Aluminium	Sulfat	0,5	+ 0,537	— 0,982	+ 1,519
	Chlorid	0,25	+ 0,280	— 1,008	+ 1,288
	Bromid	0,25	+ 0,295	— 1,008	+ 1,303

A. Gockel (1) untersuchte im Anschluſs an die Arbeiten von F. Braun (2) die *Beziehungen zwischen der Peltier'schen Wärme* und dem Nutzeffect *galvanischer Elemente*. Nach Braun giebt es zwei Klassen galvanischer Elemente; in die eine gehören diejenigen Elemente, in denen nicht alle chemische *Wärme* in Stromenergie übergeführt wird und welche sich demzufolge erwärmen; in die andere dagegen die Elemente, bei denen die

(1) Ann. Phys. [2] **24**, 618. — (2) JB. f. 1882, 154.

der Stromenergie äquivalente Wärme die chemische übertrifft und welche demzufolge Wärme abgeben müssen. Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, diese Erwärmung respective Abkühlung bei einer Reihe von Elementen in ihrer Beziehung zum Nutzeffect zu verfolgen. Die Versuchsanordnungen und die einzelnen Resultate derselben entziehen sich unserer Besprechung. Das Hauptresultat besagt, daſs die Differenz zwischen der chemischen Wärme und der der Stromenergie entsprechenden Wärmemenge der Peltier'schen Wärme quantitativ nicht äquivalent ist, daſs aber beide Gröſsen sich in demselben Sinne ändern.

H. V. Hayes und J. Trowbridge (1) beobachteten an einem zur photographischen Registrirung der Galvanometerablenkungen bestimmten Apparate (2) ein auffallendes und unregelmäſsiges Wogen und *Schwanken der Stromstärke,* wenn der Strom von einer Batterie herrührt, deren Zellen ein Diaphragma enthielten. Zellen ohne Diaphragma gaben in dem Registrirapparate, in welchem ein von einem festen Spiegel reflectirter Lichtpunkt gleichzeitig mit einem von dem Galvanometerspiegel zurückgeworfenen Strahle auf ein sensitives Papier einwirkte, eine glatte, von allen Zacken und periodischen Schwankungen freie Curve. Die oft sehr auffallenden und starken Unregelmäſsigkeiten bei Anwendung von Zellen mit poröser Zwischenwand wurden deshalb einer genaueren Untersuchung unterzogen und es ergab sich, daſs stets ein periodisches Schwanken dadurch hervorgebracht wird, daſs die basische Flüssigkeit die Poren der Scheidewand erfüllt und die Einwirkung der Säure auf das Zink verhindert, bis ein Ausgleich der Flüssigkeiten stattgefunden hat, während unregelmäſsige Schwankungen der Stromstärke durch die elektrische Endosmose verursacht werden.

C. A Nyström (3) will als *Einheit des specifischen Leitungswiderstandes* denjenigen Widerstand einführen, welchen ein cylindrischer oder parallelepipedischer Körper darbietet,

(1) Sill. Am. J. [3] **30**, 34. — (2) Dieser JB. S. 229. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 692.

welcher bei der Länge von 1 m und dem Gewicht von 1 g den Widerstand 1 Ohm hat.

Mascart, de Nerville und Benoit (1) beschrieben ausführlich die Methode und die Versuchsanordnungen Ihrer *Bestimmung des Ohm*, deren Resultate wir bereits mitgetheilt haben (2).

L. B. Fletcher (3) hat eine *Bestimmung der B.-A.-Widerstandseinheit* in Werthen des mechanischen Wärmeäquivalents ausgeführt. Die Methode dieser Bestimmung beruht auf der gleichzeitigen Messung der in einem Draht entwickelten Stromenergie auf calorimetrischem und auf galvanometrischem Wege. Es ergab sich als Werth des mechanischen Wärmeäquivalents J in B.-A.-Einheiten :

J = 42,068000 B.-A.-Einheiten.

Die Combination dieses Resultates mit dem von Rowland bestimmten Werthe von J :

J = 41,664000 in Erdquadrant/Secunden

ergiebt :

1 B.-A.-Einheit = 0,9904 Erdquadrant/Secunden.

R. F. Glazebrook (4) hat eine Vergleichung der *Normalwiderstandsrollen* der British Association mit Quecksilber-Normalen von R. Benoit in Paris und Strecker in Würzburg angestellt, deren Details indessen für unsere Berichterstattung ungeeignet sind.

F. Himstedt (5) hat nach der im vorigen Jahre vorgeschlagenen Methode (6) eine *Bestimmung des Ohm* ausgeführt. Die Einrichtung der Versuche hat nur für den Physiker Interesse, weshalb wir uns auf die Mittheilung der gefundenen Werthe beschränken. Das Mittel aus allen angestellten Versuchen ergab :

1 S.E. = 0,94356 Ohm.

(1) Ann. chim. phys. [6] **6**, 5. — (2) JB. f. 1884, 247. — (3) Sill. Am. J. [3] **30**, 22; Phil. Mag. [5] **20**, 1. — (4) Phil. Mag. [5] **20**, 343. — (5) Berl. Acad. Ber. **37**, 753; Phil. Mag. [5] **20**, 417; Ann. Phys. **26**, 547. — (6) JB. f. 1884, 247.

Von den einzelnen Werthen war

der kleinste 1 S.E. = 0,94323 Ohm,
der gröfste 1 S.E. = 0,94380 Ohm.

Ein Ohm entspricht dem Widerstande einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 105,98 cm Länge bei 0° C.

Auch L. Lorenz (1) hat eine neue *Bestimmung des Ohm* ausgeführt. Die angewendete Methode war dieselbe, wie bei Seinen früheren Versuchen (2); nur die Versuchsanordnungen waren in einigen Stücken modificirt. Als Endresultat geht aus den Einzelbestimmungen hervor :

1 Q.-E. = 0,9440 abs. Ohm
1 abs. Ohm = 1,0593 Quecksilbereinheiten.

Die Bemerkungen von H. Wild (3) über die Bestimmung der Siemens'schen *Widerstandseinheit* in absolutem Mafse, sowie diejenigen von Lord Rayleigh (4) über die Anwendung der Dämpfungsmethode bei der *Bestimmung des Ohm* betreffen lediglich physikalisch-theoretische Fragen.

M. Mascart (5) hat, veranlafst durch die neueren Messungen von Lord Rayleigh (6) und F. und W. Kohlrausch, eine Berechnung des *elektrochemischen Aequivalentes des Silbers* wiederholt (7) und nun den Werth 1,1156 g für die Secunde gefunden.

R. Colley (8) beschrieb neue Methoden zur Erzeugung *elektrischer Schwingungen* (oscillirender Ströme) und einige Anwendungen derselben. Seine Methoden beruhen auf der Benutzung eines elektromagnetischen Feldes, um in einem Stromkreise, dessen Enden mit den Belegen eines Condensators in Verbindung stehen, eine alternirende Bewegung der Elektricität hervorzurufen und zu unterhalten, bis der Energievorrath durch die Ueberwindung des Widerstandes der Leitung verbraucht wird.

(1) Ann. Phys. [2] **25**, 1. — (2) JB. f. 1883, 210. — (3) Ann. Phys. [2] **24**, 209. — (4) Ann. Phys. [2] **24**, 214. — (5) Ann. Phys. Beibl. **9**, 58. — (6) JB. f. 1884, 239. — (7) Ann. Phys. [2] **26**, 432.

E. Böttcher (1) hat in Uebereinstimmung mit von Beetz (2) gefunden, dafs die *elektromotorische Kraft der Leclanché-Elemente* mit gebrannten Platten geringer ist als diejenige der gewöhnlichen Elemente, nämlich 1,3 Volt statt 1,5 bis 1,6 Volt. Die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure statt der Salmiaklösung erhöht die elektromotorische Kraft auf 2,2 Volt. Die Elemente mit Schwefelsäure werden für Ströme geringer Dichtigkeit empfohlen.

C. Cattaneo (3) untersuchte die *elektromotorische Kraft und die Polarisation* der Combination Kupfer-Meerwasser-Zink. Die Resultate haben lediglich technisches Interesse.

Nach G. Lippmann (4) verhält sich *amalgamirtes Zink* in Zinksulfatlösung elektropositiv gegen gewöhnliches Zink, während es in neutralen (mit kohlensaurem Baryt behandelten) Lösungen von Zinksulfat keine elektromotorische Kraft gegen reines galvanoplastisches Zink besitzt.

B. C. Damien (5) hat nach der elektromotorischen Methode und mit Anwendung eines Latimer Clark'schen Elementes als Etalon die *elektromotorische Kraft von Ketten mit einer Flüssigkeit* gemessen: Kupfer-Zink-Ketten mit verschiedenen Salzlösungen. Aus den Resultaten dieser Untersuchung ist hervorzuheben, dafs die Ketten mit Sulfaten (ausgenommen die mit $MgSO_4$, welche nach 12 Tagen ziemlich constant wird), Nitraten und Carbonaten, sehr schnell an elektromotorischer Kraft verlieren, ebenso die Kette mit gewöhnlichem Wasser. Einen constanten Werth erreicht auch die elektromotorische Kraft des Elements mit Chlorcalciumlösung. Das Element mit schwefelsaurer Magnesia bleibt bei veränderlichen Temperaturen und verschiedenen Concentrationen constant, wenn nicht die Concentration so grofs ist, dafs sich Absätze auf den Elektroden bilden. In diesem Falle sinkt die Kraft. — Aufser den Zink-Kupfer-Ketten hat Damien auch solche mit Platin und amalgamirtem Zink und verschiedenen Flüssigkeiten untersucht.

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 434. — (2) JB. f. 1873, 127. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 344. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 269. — (5) Ann. chim. phys. [6] **5**, 289.

Th. Andrews (1) giebt eine kurze Uebersicht über Versuche, die *elektromotorischen Kräfte zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen* numerisch zu bestimmen. Die Salze wurden in einem Platintiegel, der als Elektrode diente, geschmolzen, und als zweite Elektrode wurde ein in das Salz getauchter Kupferstab benutzt. Untersucht wurden die Salze K_2CO_3, KCl, KNO_3, $KClO_3$, NaCl. Es ergab sich ähnlich wie bei älteren Versuchen von W. Hankel, daſs die Metalle ihre elektrochemische Stellung in geschmolzenen Salzen oft erheblich ändern.

E. Bichat und R. Blondlot (2) geben eine Methode an, welche gestattet, die *Potentialdifferenz zwischen zwei Flüssigkeiten* in exacter Weise zu messen. Auf die theoretische Darlegung der Methode können wir nicht eingehen, practisch hat dieselbe die Bedeutung, den Einfluſs der Luft bei den Messungen der elektromotorischen Kraft zwischen Flüssigkeiten zu eliminiren. Da der nach der neuen Methode erhaltene Werth für verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) und Natriumsulfatlösung (1 : 26) — 0,20 ist, während nach früheren Methoden + 0,129 gefunden wurde, läſst sich mit Sicherheit schlieſsen, daſs eine Potentialdifferenz zwischen der Luft und einer Flüssigkeit existirt, welche von einer Flüssigkeit zur anderen wechselt.

J. Moser (3) leitet aus der von v. Helmholtz ausgebildeten Theorie der *Concentrationsströme* (d. h. Ströme zwischen gleichen Metallen in Flüssigkeiten gleicher Natur, aber verschiedener Concentration, wie Zink, verdünnte Schwefelsäure, concentrirte Schwefelsäure, Zink) (4) eine neue Methode ab, *Ueberführungszahlen der Jonen* zu bestimmen. Die Ueberführung wird eliminirt, wenn man zwei Calomelketten mit den beiden Flüssigkeiten bildet und dieselben einander gegenüberstellt. Der Quotient aus der elektromotorischen Kraft des Elementes mit Ueberführung und der elektromotorischen Kraft der Calomelkette giebt dann die Ueberführungszahl. — Die Kette Zink, Zinkchloridlösung, Zinksulfat-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 216. — (2) Compt. rend. **100**, 791. — (3) Monatsh. Chem. **6**, 634; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 652. — (4) JB. f. 1877, 153 f.

lösung, Zink giebt im Allgemeinen einen Strom. Jedoch giebt es eine bestimmte Concentration der Flüssigkeiten, bei welcher Stromlosigkeit eintritt. Wenn man dann Wasser zu der einen oder der anderen Flüssigkeit hinzufügt, so entsteht ein Strom, dessen Richtung davon abhängt, welche Lösung verdünnt wird. Ebenso verhält sich Chlorid und Nitrat. — Die elektromotorischen Kräfte der Concentrationsströme entsprechen nicht den Verdünnungswärmen; denn während Bleinitrat in seinem elektrischen Verhalten sich dem des Zinksulfats und Chlorids anschliefst, tritt bei der Verdünnung seiner Lösung Abkühlung ein, während die Zinksalzlösungen sich erwärmen.

Th. Grofs (1) beobachtete eine neue Entstehungsweise *galvanischer Ströme durch Magnetismus.* Zwei Eisendrähte, welche bis auf ihre Endflächen lackirt waren, wurden senkrecht in ein Gefäfs mit Eisenchloridlösung eingetaucht, mit einem Galvanometer verbunden und abwechselnd durch einen um sie in Spiralen herumgeleiteten Strom magnetisirt. Dabei entstand ein Strom, welcher durch die Eisenchloridlösung von dem magnetisirten Draht zum anderen ging, mit wachsender Magnetisirung an Stärke gewann, aber von der Richtung der Magnetisirung unabhängig war. Auch andere Eisensalzlösungen sollen die Erscheinung zeigen.

Krouchkoll (2) beobachtete, dafs eine Kupfer- oder Metallröhre elektrische *Polarisation* zeigt, wenn eine elektrolytische Flüssigkeit bei sehr hohem Druck (über 15 Atmosphären) hindurchgetrieben wird. Die capillaren Metallröhren wurden mit einem Cailletet'schen Apparat verbunden und mit Hülfe desselben wurde eine verdünnte Lösung von Kaliumsulfat hindurchgetrieben. Um die *elektromotorische Kraft, welche durch den Durchflufs der Flüssigkeit durch die Metallröhren* erzeugt wurde, zu messen, wurden diese und eine in das Glasgefäfs des Apparates getauchte Platte von demselben Metall mit einem Capillarelektrometer verbunden.

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 540. — (2) Compt. rend. **100**, 1213.

W. Siemens (1) fand an *Selenzellen* von Ch. Fritts in New-York, welche aus einer auf einem Metallblatt aufgetragenen und mit einem Goldblatt bedeckten Selenschicht hergestellt waren, eine eigenthümliche *elektromotorische Wirkung*. Die untersuchte Platte zeigte gar keine Lichtempfindlichkeit, gab aber einen dauernden Strom, wenn die Metallplatte einerseits, das Goldblatt andererseits mit dem Galvanometer verbunden wurde. Die Richtung desselben stimmte mit der Richtung der das Selen beleuchtenden Strahlen überein und seine Intensität ist der Lichtstärke proportional, weshalb Fritts annahm, dafs die auffallenden *Licht*wellen direct in elektrischen Strom umgewandelt würden. Da die Bedingungen, unter welchen die Selenzellen die elektromotorische Wirkung zeigen, nicht entdeckt werden konnten, ist eine gründliche Untersuchung dieser höchst bedeutungsvollen Strombildung leider noch nicht möglich.

S. Bidwell (2) hat neue Versuche angestellt, um die Ursache der *Licht*empfindlichkeit der *Selenzellen* aufzudecken und um das Vorhandensein einer analogen Eigenschaft beim *Schwefel* nachzuweisen. Die nach der Methode von Fritts (3) dargestellten Selenzellen führen auf den Gedanken, dafs die Beimengung von Seleniden und überhaupt von Verunreinigungen eine wesentliche Bedingung der Lichtempfindlichkeit sei, und dafs reines Selen, welches kaum zu beschaffen ist, die Eigenschaft nicht besitzen würde. Dieser Ansicht entspricht es, dafs die Natur der Elektroden den Grad der Lichtempfindlichkeit beeinflufst. Wenn andererseits aus den Untersuchungen von Adams und Day (4) hervorgeht, dafs die Selenzellen sich den elektrolytischen Zellen analog verhalten, indem sie nach dem Durchgang eines Batteriestroms einen Polarisationsstrom zeigen, so würde auch diese Erscheinung erklärt werden, wenn man die Bildung von Selenverbindungen bei der Präparation der Zellen annehmen darf. — Um die Berechtigung Seiner Anschauungs-

(1) Berl. Acad. Ber. 1885, 147. — (2) Phil. Mag. [5] **20**, 178; Chem. News **51**, 261 (Ausz.). — (3) Vgl. das vorige Referat und JB. f. 1883, 204. — (4) JB. f. 1876, 123.

weise näher zu begründen, untersuchte Bidwell ein Schwefelpräparat zwischen Silberdrähten, welches eine den Selenzellen analoge Schwefelzelle darstellte. Dieselbe gestattete einem Batteriestrome Durchgang, wenn auch mit grofsem Widerstande. Wurde sie mit brennendem Magnesium belichtet, so verdoppelte sich der Galvanometerausschlag, und die Nadel kehrte wieder in ihre frühe Stellung zurück, wenn die Belichtung aufhörte. Die Schwefelzelle verhielt sich überhaupt ganz so wie eine Selenzelle und gab wie diese einen Polarisationsstrom nach Unterbrechung des Batteriestromes. Beim Durchgange des Stromes mufste sich der an der Anode abgeschiedene Schwefel mit dem Silber der Anode verbinden. Eine Eisenanode statt der Silberanode ergab einen viel gröfseren Widerstand der Zelle, weil Eisen sich weniger leicht mit Schwefel verbindet. Entscheidend für die Ansicht, dafs die Belichtung die Verbindung befördere, ist folgender Versuch: Ein auf Glas geklebtes Silberblatt wurde mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bepinselt, zur Hälfte mit einem übergelegten Brett beschattet und zur Hälfte dem Sonnenlicht ausgesetzt; nach einer Viertelstunde hatte die belichtete Fläche eine dunkelbraune Farbe angenommen, während die beschattete blafsgelb geblieben war.

Derselbe (1) findet eine weitere Bestätigung Seiner Ansicht, dafs die *Lichtwirkung auf die Selenzellen* auf einer Elektrolyse von Seleniden beruhe, in der Thatsache, dafs ein Stück Selen, welches nicht zwischen Metallen erhitzt worden war, einen sehr grofsen specifischen Widerstand (2500 Megohm) besafs. Dieser Widerstand ist enorm gegenüber demjenigen der Zellen.

J. W. Clark (2) bemerkte zu obiger Veröffentlichung Bidwell's, dafs in dessen *Schwefelzellen* sich die Sulfide von Kupfer oder Silber bilden, welche elektrolytisch leiten, während die entsprechenden Verbindungen, welche in den *Selenzellen* entstehen, Cu_2Se und Ag_2Se, metallische Leitungsfähigkeit besitzen,

(1) Chem. News **51**, 310. — (2) Chem. News **51**, 261 (Ausz.).

so daſs immer noch die Frage offen bleibt, welcher Art die Einwirkung des Lichts auf die Leitungsfähigkeit sei.

A. W. Reynold und A. W. Rücker (1) untersuchten im Anschluſs an eine frühere Arbeit (2) den *Einfluſs des elektrischen Stroms auf Flüssigkeitshäutchen,* welche mit Hülfe von Drahtgestellen nach der bekannten Methode von Plateau (3) dargestellt wurden.

E. Oelschläger (4) hat mit Hülfe eines aufgesetzten Thermoelementes die *Temperaturerhöhung, welche Drähte beim Durchgang eines starken Stromes erfahren,* gemessen und das Gesetz, nach welchem die Temperaturzunahme dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, verificirt.

H. Jahn (5) hat Versuche angestellt, um die *Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes für Elektrolyte* experimentell darzuthun. Die Arbeit führte zu den vorausgesehenen Ergebnissen.

Derselbe (6) hat ferner einige Beobachtungen angestellt, um zu zeigen, daſs die bei der *Zersetzung von Elektrolyten* geleistete Stromarbeit der *chemischen Arbeit* äquivalent ist, sofern die Stromenergie nicht in Wärme verwandelt wird.

Die Abhandlung von J. H. Poynting (7) über die *Beziehung zwischen dem elektrischen Strom und die magnetischen und elektrischen Wirkungen* in dem Felde desselben betrifft vorzugsweise die mathematische Theorie dieser Erscheinungen. Derselbe geht aus von einer eigenthümlichen Hypothese über die Veränderung der Kraftlinien bei der Entladung eines Condensators durch einen dünnen Draht.

F. Braun (8) hat über die *Thermoëlekricität geschmolzener Metalle* eine Experimentaluntersuchung angestellt, um über das bisher noch wenig aufgeklärte Wesen der thermoëlektrischen Erregung Aufschlüsse zu erhalten. Bekanntlich sollte theoretisch die Potentialdifferenz der beiden Löthstellen eines Thermoële-

(1) Phil. Mag. [5] **19**, 94. — (2) JB. f. 1877, 163. — (3) JB. f. 1870, 38. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 592. — (5) Ann. Phys. [2] **25**, 49. — (6) Ann. Phys. [2] **25**, 525. — (7) Lond R. Soc. Proc. **38**, 168. — (8) Berl. Acad. Ber. 1885, 289; Phil. Mag. [5] **19**, 495.

mentes der absoluten Temperatur der Löthstelle proportional sein. Die Erfahrung bestätigt diesen Schlufs nicht, und die Abweichungen von dem theoretischen Gesetz wurden von W. Thomson durch die im Innern der Metalle beim Stromdurchgang erzeugte, der Stromintensität proportionale Wärme erklärt (Thomson-Effect). Mit dem Thomson-Effect im Zusammenhange steht die Erscheinung, dafs ein einziger Draht, der an einer Stelle erwärmt wird, während seine Enden auf constanter Temperatur erhalten werden, einen Thermostrom liefern. Aus der Thatsache nun, dafs *Quecksilber* diese Erscheinung nicht zeigt, hat man geschlossen, dafs zur Entstehung derselben Structuränderungen in den erwärmten Theilen des Metalles vor sich gehen müssen. Braun wollte die Frage entscheiden, ob einfache Metalle im geschmolzenen Zustande sich in derselben Weise wie Quecksilber verhalten. Seine Versuche zeigen jedoch, dafs die vermuthete Abwesenheit thermoëlektrischer Erregungen im Innern geschmolzener Metalle keineswegs der Wirklichkeit entspricht. Die Curven, welche die Abhängigkeit der elektromotorischen Kräfte der gebildeten Elemente von den Temperaturen darstellen, sind keine geraden Linien, sondern sie steigen rascher an, als der Proportionalität mit der Temperatur entspricht und haben ihren Krümmungsmittelpunkt auf der der Abscissenachse abgewendeten Seite der Curve. Braun schliefst aus dieser Erscheinung, dafs die thermoelektrische Erregung im Allgemeinen ein intramolekularer Vorgang ist, der abhängt von der *Atom*zahl und eventuell von der Atomgruppirung im *Molekül*. — Auf die Einzelheiten der Versuche können wir nicht eingehen. Die untersuchten Metallcombinationen waren : Na/Hg, Pb/Hg, K/Hg, Sn/Hg, Pb/Sn, Bi/Sn, sowie die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen *Legirungen* von 1 Aeq. Kalium mit 1 Aeq. Natrium und von 1 Thl. Blei, 1 Thl. Wismuth, 3 Thln. Quecksilber gegen Quecksilber.

A. Batelli (1) untersuchte das *thermoëlektrische Verhalten verschiedener Legirungen*. Dieselben wurden möglichst homogen

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 49.

dargestellt und in hufeisenförmige Stäbe gegossen, an deren Enden immer dieselben zwei Neusilberdrähte gelöthet wurden. Die Enden der Stäbe tauchten in Oelbäder, deren eins erwärmt wurde. Die elektromotorischen Kräfte wurden aus der an einem Galvanometer beobachteten Gesammtintensität des Stromes und dem Gesammtwiderstand des Leitungskreises berechnet. Aus den Versuchen, die mit *Antimon-Wismuth-*, *Cadmium-Zinn-*, *Blei-Zinn-*, *Antimon-Cadmium-* und *Antimon-Blei*-Legirungen gegen *Blei* angestellt wurden, ergab sich, dafs die Curven, welche für die verschiedenen Legirungen die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur darstellen, nicht in der Mitte zwischen den entsprechenden Curven für die componirenden Metalle verlaufen, sondern sich der des einen Metalls nähern oder gar über dieselbe hinausgehen.

J. Buchanan (1) veröffentlichte Bestimmungen der *thermoelektrischen Stellung der Kohle* (Er benutzte Kohlenstäbe von 12 mm Durchmesser, wie sie für Bogenlampen gebraucht werden). Die elektromotorische Kraft eines Thermoëlementes Platin-Kohle wurde gefunden zu + 176 + 2,07 t C. G. S-Einheiten, diejenige eines Elementes Blei-Kohle zu — 390 — 1,87 t C. G. S-Einheiten. Andauernde Erhitzung ändert die thermoëlektrische Stellung der Kohle, wahrscheinlich in Folge einer Aenderung der molekularen Structur.

Clamond und J. Carpentier (2) haben an einer früher von Ihnen construirten *Thermosäule* (3) (Eisenlamellen mit Stäben einer Zink-Antimonlegirung) mehrfache Verbesserungen angebracht.

H. Kayser (4) mafs die elektromotorische Kraft der *Thermosäulen* von Noë - Rebicek. Dieselben enthielten 20 bis 25 Elemente; ihre elektromotorische Kraft war anfangs proportional dem Gasconsum und erreichte 2 Volt. Bei einem äufseren Widerstand bis zu fünf Quecksilbereinheiten ist der Thermostrom billiger, als der der Bunsen'schen Elemente.

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 117. — (2) Compt. rend. **100**, 985. — (3) JB. f. 1874, 125. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 181.

L. Epstein (1) versieht die Bleiplatten der *Accumulatoren* mit zahlreichen Löchern, in welche Bleisalze eingepreſst werden. Je zwei Platten werden in mit Hartgummi bekleideten Zellen gegenübergestellt.

A. Crova und P. Garbe (2) geben Anweisungen zur Messung und Registrirung der Ladung von *Accumulatoren*, welche wesentlich für Elektrotechniker bestimmt sind. In einer zweiten Abhandlung (3) beschreiben Dieselben die Phasen der Ladung und Entladung, wie sie von Ihrem Registrirapparate angezeigt werden.

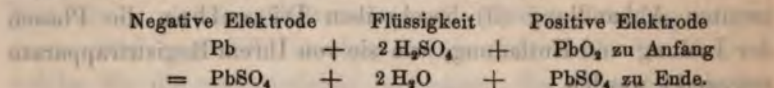
W. H. Preece (4) theilt eine Reihe von Beobachtungen über das zweckmäſsigste Verfahren beim Laden und Entladen der *Accumulatoren* mit. Die untersuchten Elemente, Planté'schen Systemes, hatten während des Ladens die elektromotorische Kraft 2,25 Volt., nach der Ladung im Ruhezustande 2,05 Volt. und während der Entladung 1,90 Volt. Der innere Widerstand (Leitungswiderstand und elektromotorische Gegenkraft) betrug während der Ladung 0,0060 Ohm, nach der Ladung 0,00170 Ohm.

Tscheltzow (5) hat, um die *chemischen Vorgänge* im *Faure'schen Accumulator* aufzuklären, auf zwei verschiedenen Wegen den *Wärmewerth der Bildung von Bleisuperoxyd* aus Bleioxyd und Sauerstoff bestimmt. Die angewandten Methoden (Reduction des Superoxydes durch Mercuronitratlösung und directe Vereinigung des Superoxydes mit Schwefeldioxyd) ergaben im Mittel 12,14 Cal. bei 17° ungefähr. Mit Hülfe dieser Zahl ergab sich für die möglicherweise eintretenden Processe : 1) wenn PbO_2 am negativen Pol durch Wasserstoff zu Blei reducirt würde, + 37,20 Cal.; 2) wenn an der Anode PbO_2 in $PbSO_4$ übergeführt würde, + 81,50 Cal.; 3) wenn eine Reduction von PbO_2 zu Pb und eine Auflösung des Blei's zu Sulfat an der Kathode einträte, + 44,30 Cal.; 4) wenn sich beide

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 183. — (2) Compt. rend. **100**, 1340. — (3) Compt. rend. **101**, 240. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 348. — (5) Compt. rend. **100**, 1458.

Elektroden in Sulfat verwandelten, + 88,60 Cal. Der letzteren Wärmemenge entspricht eine elektromotorische Kraft von 1,93 Volt., welche so nahe mit der beobachteten (1,9 bis 2 Volt.) übereinstimmt, daſs Tscheltzow Seine Ansicht, nach welcher die bezeichneten Vorgänge wirklich stattfinden, für bestätigt hält.

Nach E. Reynier (1) ist der chemische Proceſs bei der Entladung der *Accumulatoren* mit Bleiplatten :



Negative Elektrode		Flüssigkeit		Positive Elektrode
Pb	+	$2\,H_2SO_4$	+	PbO_2 zu Anfang
= $PbSO_4$	+	$2\,H_2O$	+	$PbSO_4$ zu Ende.

Bei einem Accumulator mit einer Kupfer- oder Zinkplatte soll der Proceſs entsprechend sein, bei der Ladung wäre der Proceſs umgekehrt.

K. Strecker (2) hat bei Gelegenheit einer Vergleichung von Widerständen und Reproduction der Siemens'schen Quecksilbereinheit die Einflüsse untersucht, welche Aufbewahrungsart und Gebrauch sowie Verunreinigung durch Luft auf das elektrische *Leitungsvermögen des Quecksilbers* ausüben. Er fand fast dieselben Zahlen, wenn ein und dieselbe Normalröhre mit gebrauchtem und ungebrauchtem, frisch destillirtem und längere Zeit aufbewahrtem Quecksilber gefüllt wurde. Im Gegensatz zu der Beobachtung von Lenz (3) lieſs sich ein Einfluſs des Luftgehaltes im Quecksilber nicht constatiren. Bezüglich des Temperaturcoëfficienten fand Strecker, daſs der Widerstand w_t bei der Temperatur t sich bis auf 0,000015 genau darstellen läſst durch

$$w_t = 1 + 0{,}000900\ t + 0{,}00000045\ t^2$$

und auf 0,00004 genau durch

$$w_t = 1 + 0{,}000907\ t.$$

Ferner giebt Strecker folgende Werthe der von Siemens und Halske ausgegebenen Einheit und der Einheit der British Association an :

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 183. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 252, 456. — (3) JB. f. 1884, 250.

$$1 \text{ B. A.} = 1{,}04894 \frac{\text{m}}{\text{mm}^2} \text{ Quecksilber bei } 0^0.$$
$$1 \text{ S.-E.} = 1{,}00017 \text{ „ „ „ „}$$
$$1 \text{ B. A.} = 1{,}04877 \text{ S.-E.}$$

V. Strouhal und C. Barus (1) untersuchten das *elektrische Verhalten verschiedener Silberlegirungen*, insbesondere ihren Leitungswiderstand und ihre thermoëlektrische Stellung, im Hinblick auf die Frage, ob das elektrische Verhalten des Eisens und des Stahles beim Härten lediglich durch Bindung von Kohlenstoff erklärt werden könne. Bei den Legirungen von *Silber* mit *Gold, Platin* und *Kupfer* nimmt in allen Fällen der Widerstand zu; der Temperaturcoëfficient ändert sich damit etwa in gleichem Maſse, so daſs er für die verschiedenen Legirungen bei gleichem Widerstand der gleiche ist. Sowohl die thermoëlektromotorische Kraft als auch der Leitungswiderstand zeigen Maxima und Minima; die Umkehrungen sind mit Härteänderungen verknüpft. *Guſseisen* und *Stahl*, als Kohlenstofflegirungen aufgefaſst, zeigen kein analoges Verhalten, weshalb gefolgert werden darf, daſs die elektrischen Eigenschaften desselben nicht allein durch Kohlenstoffbindung, sondern auch durch die mechanischen Erscheinungen der Volumänderung bedingt werden. Stahl kommt im ausgeglühten Zustande dem reinen Eisen möglichst nahe und behält dessen Eigenschaften bei; im abgelöschtem Zustande steht es demselben thermoëlektrisch so fern als möglich.

S. von Wroblewski (2) hat den elektrischen *Widerstand des Kupfers bei den höchsten Kältegraden* zu ermitteln gesucht. Da nach einer Betrachtung von Clausius der Temperaturcoëfficient des metallischen Leitungswiderstandes dem Ausdehnungscoëfficienten permanenter Gase im Allgemeinen sehr nahe liegt, so muſs geschlossen werden, daſs der Leitungswiderstand der Metalle nahezu proportional der absoluten Temperatur ist und bei der absoluten Nulltemperatur verschwindend klein

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 353. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 27; Compt. rend. **101**, 160; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 311.

wird. Untersuchungen von Matthiessen und von Bose (1) haben zu Resultaten geführt, welche die Einfachheit dieses Zusammenhanges zwischen der absoluten Temperatur und dem Widerstand unwahrscheinlich machen, und die jetzt vorliegende Untersuchung v. Wroblewski's läfst erkennen, dafs der Widerstand viel schneller abnimmt als die absolute Temperatur, so dafs es scheint, als ob das Nullwerden des Widerstandes noch lange vor dem Erreichen des absoluten Nullpunktes eintreten mufs. Die Versuchstemperatur wurde erniedrigt bis zum Siedepunkt des Stickstoffs (2) unter den atmosphärischen Druck (— 193° C.) und bis nahe zur Erstarrungstemperatur des Stickstoffs (— 200 bis — 202° C.).

C. L. Weber (3) hat das *elektrische Leitungsvermögen des festen Quecksilbers* gemessen. Ein in einem Capillarrohre eingeschlossener Quecksilberfaden wurde in einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure zum Gefrieren gebracht, und die Veränderung des Leitungsvermögens wurde mit Hülfe einer Brückencombination bestimmt. Es zeigte sich, dafs das Quecksilber beim Festwerden eine bedeutende Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit erfährt. Dieselbe ist für das feste Metall beim Schmelzpunkt etwa vier mal so grofs als für das flüssige unmittelbar vor dem Erstarren. Der Temperaturcoëfficient des festen Quecksilbers wurde im Mittel zu 0,00433 bestimmt, nähert sich also dem der übrigen festen Metalle. Das auf flüssiges Quecksilber von 0° bezogene Leitungsvermögen berechnet sich mit Hülfe desselben zu 3,538 im Mittel. Weber vermuthet, dafs das abnorme Verhalten, welches die Quecksilberamalgame in Beziehung auf die Elektricitätsleitung im Vergleich zu anderen Amalgamen zeigen, durch den grofsen Unterschied in den Leitungsfähigkeiten des festen und des flüssigen Metalls mitbestimmt werden.

Cailletet und Bouty (4) wurden durch denselben Gedankengang wie v. Wroblewski (oben) bestimmt, die *Leitungs-*

(1) Ann. Phys. [1] **115**, 391 (1862), in den JB. nicht übergegangen. — (2) JB. f. 1884, 326 f. — (3) Ann. Phys. [2] **25**, 245. — (4) Compt. rend. **100**, 1188.

fähigkeit des festen Quecksilbers und anderer Metalle bei niedrigen Temperaturen zu untersuchen, wobei Sie zur Kälteerzeugung ein Bad von Chlormethyl oder Chloräthylen benutzten, in welches ein Luftstrom eingeblasen wurde. Uebereinstimmend mit C. L. Weber (S. 256) fanden Sie, daſs das festwerdende Quecksilber bei — 40° eine Erhöhung seiner Leitungsfähigkeit auf 4,08 erfährt und daſs unterhalb der Erstarrungstemperatur der Widerstand allmählich weiter abnimmt, und zwar mit dem Temperaturcoëfficienten 0,00407, welcher dem der übrigen festen Metalle sehr nahe kommt. — Die Temperaturcoëfficienten α der reinen Metalle *Silber, Aluminium, Magnesium, Zinn* wurden innerhalb weiter Grenzen constant gefunden, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

Metalle	α	Temperaturgrenzen
Silber	0,00385	+ 29,97 bis — 101,75°
Aluminium . .	0,00388	+ 27,7 „ — 90,57°
Magnesium . .	0,00390	0 „ — 88,31°
Zinn	0,00425	0 „ — 85,08°.

In Rücksicht auf die Untersuchung v. Wroblewski's (S. 256) sind die Angaben über den Temperaturcoëfficienten des reinen *Kupfers* von besonderem Interesse.

	α	Temperaturgrenzen
Kupfer . . .	0,00418	0 bis — 58,22°
	0,00426	— 68,65 „ — 101,30°
	0,00424	— 113,08 „ — 122,82°

Die Temperaturcoëfficienten von *Eisen* und *Platin* differiren erheblich von denjenigen der anderen Metalle; für Eisen ist zwischen 0 und — 92° α = 0,0049, während für Platin zwischen 0 und — 94,57° α = 0,0030 bis 0,00342 ist.

Bezüglich der Untersuchung von C. Michaelis (1) über die *Leitungsfähigkeit von Quecksilberamalgamen* haben wir dem vorigen JB. nachzutragen, daſs die Resultate derselben im Allgemeinen mit den älteren Beobachtungen von Matthiessen (2) übereinstimmen. Nur für *Wismuthamalgam* fand Michaelis

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 267. — (2) JB. f. 1860, 114.

eine mit dem Gehalt an Wismuth, auch wenn derselbe gröfser war als 2 Proc., steigende Leitungsfähigkeit, während Matthiessen bei 1 bis 2 Proc. Gehalt eine Wiederabnahme der Leitungsfähigkeit constatirt hatte. Wismuthamalgam leitet besser als Quecksilber und dieses wiederum besser als Wismuth.

A. Emo (1) hat die elektrischen *Widerstände der hauptsächlichsten Metalldrähte* bei verschiedenen Temperaturen einer eingehenden Untersuchung unterworfen, welche die von Siemens beobachtete Zu- oder Abnahme des Widerstandes mit der Temperatur bestätigt. Indessen nimmt der Zuwachs des Widerstandes allmählich zu, so dafs nicht auf ein Maximum desselben bei einer gewissen Temperatur geschlossen werden darf, wie es Lenz (2) gethan hat. Emo hat für die meisten Drähte (ausgenommen sind Zink und Zinn, theilweise auch Aluminium und Blei) gröfsere Werthe gefunden als Benoit (3), aber nahe übereinstimmende mit Matthiessen (4). Nur sind die Temperaturcoëfficienten nicht, wie Letzterer annimmt, bei 100° gleich, sondern verschieden.

J. T. Bottomley (5) giebt den *Leitungswiderstand einer neuen Legirung, Platinoïd* genannt, welche für Leitungsdrähte empfohlen wird und aus den Metallen Nickel, Zink, Kupfer und Wolfram zusammengesetzt ist, als $1^1/_2$ von demjenigen des Neusilbers an; der Temperaturcoëfficient sei nur halb so grofs als derjenige des Neusilbers.

A. Leduc (6) hat bei einer früheren Untersuchung des elektrischen Leitungswiderstandes von *Wismuth* und *Wismuthlegirungen* die Regel bestätigt gefunden, dafs der Widerstand derjenigen Metalle, welche sich beim Erstarren ausdehnen, mit der Temperatur abnimmt (7). Neuerdings hat Leduc beobachtet, dafs Legirungen von 1 Aeq. Blei mit 2 bis 5 Aeq. Wismuth, welche in Röhren gegossen wurden, um Stäbe daraus

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 265. — (2) JB. f. 1877, 162. — (3) JB. f. 1874, 136. — (4) JB. f. 1860, 191, 202. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 340. — (6) Ann. Phys. Beibl. **9**, 129. — (7) Vgl. JB. f. 1884, 249 (Righi).

zu formen, sich beim Festwerden ausdehnen und die Röhren sprengen, dennoch aber einen mit der Temperatur bedeutend sich vergröſsernden Widerstand zeigen. Er erklärt diese Erscheinung durch den Druck, welchem das Metall im Moment des Erstarrens ausgesetzt ist.

Hurion (1) hat den experimentellen Nachweis geführt, daſs der elektrische *Leitungswiderstand des Wismuths* wächst, wenn man das Metall zwischen die Pole eines Elektromagneten bringt, und daſs die Aenderungen des Widerstandes anfänglich schneller wachsen als die Intensität des magnetischen Feldes (2).

A. Bartoli (3) untersuchte die *Beziehung zwischen der elektrischen Leitungsfähigkeit und der Zusammensetzung verschiedener Kohlenarten.* Werden verkohlte organische Substanzen zur Rothgluth erhitzt, so steigt mit der Zeit die Leitungsfähigkeit und gleichzeitig vermindert sich ihr Wasserstoffgehalt. — Eine Mischung von Graphit und 20 Proc. Paraffin leitet ganz gut; bei 30 Proc. Paraffin hört die Leitungsfähigkeit auf. — Bartoli glaubt, daſs verkohlte organische Substanzen um so besser leiten, je weniger fein die leitenden Graphittheilchen vertheilt sind.

E. Wiechert (4) macht darauf aufmerksam, daſs *Serpentin* wegen der Durchsetzung mit leitenden Erzadern nur mit Vorsicht als Isolator (z. B. bei Walzenrheostaten) angewendet werden darf.

G. Foussereau (5) giebt eine ausführliche Darstellung der Versuchsanordnungen und Methoden, welchen Er sich bei den früher erwähnten Messungen über die *Leitungswiderstände schlechtleitender Körper* (6) bedient hat.

W. Ostwald (7) hat einige *Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten* gleichzeitig nach der Methode von F. Kohlrausch mit Wechselströmen und mit constanten Strömen ausgeführt,

(1) Compt. rend. **100**, 348. — (2) Vgl. Righi, JB. f. 1884, 249. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 172. — (4) Ann. Phys. [2] **26**, 336. — (5) Ann. Chem. Phys. [6] 241, 317. — (6) JB. f. 1883, 215. — (7) J. pr. Chem. [2] **31**, 219.

um die Zuverlässigkeit der ersteren Methode zu prüfen. Die Uebereinstimmung der Resultate ist eine vollkommen befriedigende.

Bouty und Foussereau (1) haben die Anwendbarkeit der Kohlrausch'schen Methode zur *Widerstandsmessung bei Elektrolyten* geprüft, indem Sie dieselbe neben der sonst von Ihnen benutzten elektrostatischen Methode anwendeten. Die Resultate nach beiden Methoden zeigten eine gute Uebereinstimmung für concentrirte und mittelverdünnte Flüssigkeiten, wenn man grofse Elektroden von platinirtem Platin verwendet. Für sehr verdünnte Lösungen fallen die Resultate nicht so gut aus.

G. Vicentini (2) fand bei einer Untersuchung der *elektrischen Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen* die von Bouty (3) aufgestellten allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten nicht durchaus bestätigt. Er schliefst vielmehr aus Seinen Resultaten, dafs die Leitungsfähigkeit auch sehr verdünnter Lösungen langsamer als die Concentration wächst; dafs die verschiedenen Salze bei gleich starker Verdünnung nicht gleiches molekulares Leitungsvermögen haben. Bezüglich der Temperaturcoëfficienten ergab sich, wie bei den Versuchen Bouty's, dafs der Einflufs der Temperatur für die sehr verdünnten Lösungen verschiedener Salze nahezu derselbe ist und mit der Temperatur zunimmt; aber die Leitungsfähigkeit nimmt nicht proportional der Wärmezufuhr zu, wie es Bouty fand.

Ueber die *Leitungsfähigkeit von Elektrolyten in stark verdünnten Lösungen* liegen ferner einige Untersuchungen vor, über welche wir im Zusammenhang berichten müssen, da einige bemerkenswerthe Gesetzmäfsigkeiten von verschiedenen Forschern in übereinstimmender Weise festgestellt werden :

S. Arrhenius (4) bediente sich bei Seinen Untersuchungen als Stromquelle einer constanten Batterie und verband dieselbe

(1) Compt. rend. **101**, 373. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 132, 174, 677. — (3) JB. f. 1884, 262. — (4) S. Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm 1884; vgl. JB. f. 1884, 264 ff. (Ostwald).

mit einem von Edlund construirten Inversor, um Wechselströme durch den Elektrolyten senden zu können und von der Polarisation der Elektroden unabhängig zu sein. Der Widerstand des Elektrolyten wurde mit Hülfe eines Differentialgalvanometers bestimmt, dessen eine Drahtrolle mit der Zersetzungszelle verbunden war, während in den zweiten Stromkreis ein veränderlicher Widerstand zur Compensation eingeschaltet wurde. Durch einen Gyrotrop konnte die Zersetzungszelle mit einem Rheostaten vertauscht und so der Widerstand gemessen werden. — In dem zu allen Versuchen benutzten Gefäſse hatte das zu den Lösungen verwendete destillirte Wasser zuerst einen Widerstand von 190,000 Ohm, der sich indeſs noch vergröſserte bis zu 260,000 Ohm; der specifische Widerstand wird auf $3{,}51 . 10^{-10}$ angegeben. — Der Einfluſs der geringen Elektricitätsleitung durch das Wasser wurde eliminirt nach der Formel:

$$l = 10^4 \left(\frac{1}{w} - \frac{1}{w_1}\right),$$

in welcher l das Leitungsvermögen des gelösten Elektrolyten, w den Widerstand der Lösung, w_1 denjenigen des Lösungsmittels bezeichnet. Auſser dem Leitungsvermögen für die untersuchten Substanzen theilte Arrhenius noch eine andere Gröſse mit, welche ein Maſs geben soll für die Veränderung des Leitungsvermögens mit der Verdünnung. Bezeichnet x das Verhältniſs der Leitungsfähigkeit einer verdünnten Lösung zu derjenigen einer anderen Lösung derselben Substanz, welche nur halb so viel Wasser enthält, so würde für eine Lösung, die p mal so viel Wasser enthält, die Leitungsfähigkeit durch Multiplication mit x^p erhalten, das entsprechende Volumen des Lösungsmittels aber durch Multiplication mit 2^p dargestellt werden, wenn die Gröſse x, welche mit dem Namen „Dilutionscoëfficient" belegt wird, eine Constante wäre. Das ist indessen nicht der Fall, vielmehr ist x von der Verdünnung abhängig. — Die nachfolgende Tabelle bedarf nach diesen Erörterungen keiner besonderen Erklärung:

Substanzen	Beobachteter Widerstand in Ohm	Temp. °C.	Verhältnifs der Verdünnungen	Verhältnifs der Widerstände	Dilutions-coëfficient
NH_4J	424	10,4	1 : 6,38	1 : 6,14	1,97
	2550	10,8	1 : 5,21	1 : 5,09	1,98
	12440	11,3	1 : 7,43	1 : 7,52	2,01
	73150	11,55			
KJ	347	15,5	1 : 6,38	1 : 6,10	1,97
	2085	15,9	1 : 16,18	1 : 15,6	1,98
	29400	16,1	1 : 5,69	1 : 5,50	—
	111000	16,4			
NaJ	237	17,1	1 : 8,66	1 : 7,99	1,95
	1882	17,2	1 : 8,67	1 : 8,37	1,98
	15030	17,3	1 : 6,47	1 : 6,43	2,00
	76100	17,3			
KBr	539	11,1	1 : 6,08	1 : 5,85	1,97
	3112	11,4	1 : 4,82	1 : 4,78	1,99
	14220	11,7	1 : 6,11	1 : 6,23	2,01
	70580	11,9			
NaBr	204	12,1	1 : 6,07	1 : 5,67	1,95
	1150	12,2	1 : 7,19	1 : 6,96	1,98
	7790	12,3	1 : 6,86	1 : 6,97	2,01
	46700	12,35			
NaH_4Cl	179	17,4	1 : 9,05	1 : 8,27	1,95
	1475	17,4	1 : 8,74	1 : 8,49	1,98
	12060	17,4	1 : 8,39	1 : 8,28	1,99
	77400	17,4			
KSCN	175	14,6	1 : 6,45	1 : 6,17	1,97
	1070	14,8	1 : 4,79	1 : 4,67	1,98
	4875	15,0	1 : 6,47	1 : 6,48	2,00
	27700	15,2	1 : 4,67	1 : 5,08	2,10
	89000	15,2			
$Na_2CO_3 . CO_2$	470	16,3	1 : 7,37	1 : 6,70	1,94
	3100	16,5	1 : 6,93	1 : 6,73	1,98
	19500	16,7	1 : 7,61	1 : 7,68	2,01
	101500	16,6			
$KClO_3$	270	15,2	1 : 6,68	1 : 6,19	1,95
	1646	15,6	1 : 6,81	1 : 6,62	1,98
	10320	16,2	1 : 5,62	1 : 5,58	2,00
	47600	16,4			
$AgNO_3$	456	16,3	1 : 6,47	1 : 6,13	1,96
	2745	16,6	1 : 5,84	1 : 5,81	1,99
	15150	16,8	1 : 6,84	1 : 6,44	2,01
	75400	16,9			
NH_4NO_3	315	16,6	1 : 7,83	1 : 7,34	1,96
	2295	16,7	1 : 7,66	1 : 7,50	1,88
	16250	16,7	1 : 10,14	1 : 10,86	—
	107500	16,8			

Substanzen	Beobachteter Widerstand in Ohm	Temp. ° C.	Verhältniſs der Verdünnungen	Verhältniſs der Widerstände	Dilutions-coëfficient
NaFl	224	15,8	1 : 4,29	1 : 4,02	1,94
	870	16,1	1 : 4,60	1 : 4,48	1,98
	3800	16,6	1 : 6,28	1 : 6,13	1,98
	21400	17,0	1 : 5,09	1 : 5,18	2,01
	81200	17,0			
$Ca(NO_3)_2$	525	15,4	1 : 6,50	1 : 5,98	1,94
	3087	15,7	1 : 8,28	1 : 7,82	1,96
	22520	15,9	1 : 8,15	1 : 8,45	2,02
	118000	16,1			
$CuCl_2$	247	16,8	1 : 3,85	1 : 3,53	1,91
	852	17,6	1 : 4,29	1 : 3,97	1,93
	3380	17,2	1 : 4,05	1 : 3,81	1,94
	12460	17,1	1 : 6,13	1 : 5,89	1,97
	59500	17,1			
$ZnCl_2$	232	17,5	1 : 4,84	1 : 4,29	1,90
	998	17,3	1 : 8,26	1 : 7,58	1,94
	7360	17,4	1 : 8,72	1 : 8,63	1,99
	52100	17,4			
$MgCl_2$	564	17,2	1 : 5,46	1 : 4,93	1,92
	2740	17,4	1 : 6,71	1 : 6,49	1,98
	16800	17,4	1 : 6,87	1 : 6,77	1,99
	82500	17,5			
$CaCl_2$	276	15,0	1 : 5,75	1 : 5,19	1,92
	1423	15,2	1 : 6,40	1 : 5,97	1,95
	8240	15,4	1 : 5,07	1 : 4,93	1,98
	35800	15,5	1 : 4,42	1 : 4,36	1,99
	105200	15,5			
KCN	221	15,6	1 : 7,07	1 : 6,79	1,97
	1480	15,8	1 : 6,06	1 : 6,85	2,10
	9570	16,2	1 : 5,04	1 : 5,88	2,14
	43900	16,4			
$(NH_4)_2SO_4$	196	15,2	1 : 5,20	1 : 4,47	1,88
	867	15,6	1 : 6,17	1 : 5,67	1,94
	4800	15,9	1 : 9,88	1 : 9,29	1,96
	38500	16,1	1 : 3,58	1 : 3,51	1,98
	98200	16,3			
$ZnSO_4$	825	15,4	1 : 6,06	1 : 4,49	1,78
	3610	15,7	1 : 6,60	1 : 5,56	1,88
	18620	15,9	1 : 5,97	1 : 5,52	1,94
	74500	15,9			
$CuSO_4$	546	16,4	1 : 6,55	1 : 4,87	1,79
	2635	16,3	1 : 7,36	1 : 6,09	1,87
	15750	14,7	1 : 2,77	1 : 2,75	1,99
	37000	15,3	1 : 3,73	1 : 3,88	2,04
	100600	15,3			

Substanzen	Beobachteter Widerstand in Ohm	Temp. °C.	Verhältnifs der Verdünnungen	Verhältnifs der Widerstände	Dilutions-coëfficient
$Cu(CH_3COO)_2$	831	15,9			
	3700	16,1	1 : 7,25	1 : 4,52	1,70
	16800	16,3	1 : 6,27	1 : 4,79	1,81
	64800	16,4	1 : 5,25	1 : 4,76	1,92
$Zn(CH_3COO)_2$	540	17,4			
	3327	17,4	1 : 7,93	1 : 6,22	1,84
	18280	17,4	1 : 6,84	1 : 5,81	1,94
	88000	17,65	1 : 6,87	1 : 6,58	1,97
$Zn(NO_3)_2$	442	15,5			
	1819	15,7	1 : 4,56	1 : 4,16	1,92
	12390	15,7	1 : 7,61	1 : 7,12	1,95
	56400	15,8	1 : 5,69	1 : 5,61	1,99
$Na_2B_4O_7$	471	17,6			
	3156	17,6	1 : 7,63	1 : 6,77	1,92
	18170	17,5	1 : 6,60	1 : 6,88	1,94
	76000	17,5	1 : 5,59	1 : 5,41	1,98
Natrium-silicate	711	16,3			
	3240	16,5	1 : 5,21	1 : 4,64	1,91
	19300	16,5	1 : 7,00	1 : 6,44	1,94
	70000	16,5	1 : 4,91	1 : 4,92	2,00
Neutrale Salze					
Na_3PO_4	1302	15,4			
	5650	15,2	1 : 4,61	1 : 4,41	1,96
	22700	13,3	1 : 3,83	1 : 4,09	2,08
	70300	16,2	1 : 3,85	1 : 4,86	2,24
Na_2CO_3	396	14,4			
	3085	14,6	1 : 9,26	1 : 7,86	1,90
	17400	14,8	1 : 5,89	1 : 5,95	2,08
	91600	14,9	1 : 6,90	1 : 7,23	2,04
K_2CO_3	275	15,5			
	1624	15,7	1 : 6,68	1 : 5,97	1,92
	11100	15,8	1 : 6,39	1 : 7,21	2,09
	58700	15,9	1 : 6,64	1 : 7,21	2,06
Na_2SO_4	645	15,1			
	4157	15,2	1 : 7,87	1 : 6,54	1,92
	27100	15,4	1 : 7,42	1 : 7,11	1,97
	87500	15,6	1 : 4,22	1 : 4,24	2,00
$Ba(OH)_2$	660	16,8			
	1280	16,5	1 : 2,01	1 : 1,99	1,98
	2450	16,9	1 : 2,01	1 : 2,06	2,05
	5880	17,0			
	10400	16,7	1 : 2,08	1 : 2,62	2,57
	14300	16,7	1 : 2,04	1 : 2,80	2,25

Substanzen	Beobachteter Widerstand in Ohm	Temp. ° C.	Verhältnifs der Verdünnungen	Verhältnifs der Widerstände	Dilutionscoëfficient
Saure Salze					
$KHSO_4$	148	16,2			
	1401	16,6	1 : 12,99	1 : 9,56	1,84
	6310	17,2	1 : 4,73	1 : 4,66	1,99
	47900	17,3	1 : 7,50	1 : 9,54	2,17
NaH_2PO_4	593	16,2			
	3098	16,4	1 : 5,91	1 : 5,29	1,92
	20450	16,5	1 : 6,62	1 : 7,24	2,07
	92800	16,6	1 : 6,12	1 : 2,27	2,14
$KHCO_3$	432	16,1			
	2406	16,4	1 : 5,97	1 : 5,66	1,96
	14150	16,4	1 : 6,29	1 : 6,20	1,99
	73500	16,5	1 : 6,55	1 : 7,10	2,06
$HNaNH_4PO_4$	250	15,3			
	1868	15,4	1 : 8,15	1 : 7,56	1,95
	12280	15,5	1 : 7,06	1 : 6,97	1,99
	53800	15,5	1 : 5,37	1 : 5,69	2,05
Säuren					
HCl	865	17,1			
	5200	15,1	1 : 5,82	1 : 5,89	2,01
	45500	15,2	1 : 8,47	1 : 11,19	2,19
HNO_3	399	16,45			
	4095	16,25	1 : 10,14	1 : 10,46	2,02
	36100	16,8	1 : 8,36	1 : 10,80	2,18
H_2SO_4	a) 318	16,9			
	2030	18,4	1 : 6,98	1 : 6,39	1,94
	17160	11,7	1 : 7,44	1 : 7,87	2,04
	b) 456	15,0			
	3974	16,1	1 : 9,84	1 : 8,84	1,94
	51200	16,2	1 : 13,16	1 : 17,35	2,16
HPO_3	1892	11,18			
	11900	13,15	1 : 7,61	1 : 6,73	1,95
	50950	10,1	1 : 4,00	1 : 4,90	2,21
Basen					
$NaOH$	302	18,35			
	2010	29,6	1 : 6,82	1 : 8,63	2,18
	32900	28,2	1 : 13,91	1 : 20,2	2,21
KOH	82	15,1			
	423	15,3	1 : 5,26	1 : 5,19	1,99
	5700	15,6	1 : 9,74	1 : 13,86	2,23
	38300	15,7	1 : 5,81	1 : 7,83	2,25
	124000	15,7	1 : 5,68	1 : 5,76	—
$Ca(OH)_2$	195	16,6			
	729	16,8	1 : 3,89	1 : 3,77	1,97
	5690	16,9	1 : 5,41	1 : 8,01	2,31
	37500	17,1	1 : 5,80	1 : 7,80	2,25

Arrhenius zieht aus der Tabelle folgende Schlüsse : 1) Alle wässerigen *elektrolytischen Lösungen* haben bei nicht zu grofsen Verdünnungen einen Lösungscoëfficienten, der kleiner als 2 ist. Die Zahlen für Natronlauge, Salpeter- und Salzsäure machen scheinbar eine Ausnahme. Doch folgt aus Daten von Lenz, welche bei stärkeren Lösungen erhalten wurden, dafs auch diese Körper dem genannten Gesetze gehorchen. 2) Der Dilutionscoëfficient wächst im Allgemeinen mit der Verdünnung (ausgenommen bei einigen Hydraten und Carbonaten). 3) Die *Salze* des *Kaliums*, *Natriums*, *Ammoniums* derselben Säure zeigen dieselben Verhältnisse in Beziehung auf den Lösungscoëfficienten. 4) Ebenso verhalten sich die *Chlor-*, *Brom-* und *Jod*verbindungen analog, wie auch die *Salpetersäure* und die *Salzsäure.* 5) Die *Kalk-* und *Barytwasser* stimmen unter einander mehr überein als mit anderen Körpern. 6) *Schwefel-* und *Phosphorsäure* verhalten sich gleichmäfsig, ebenso ihre Salze, welche auch mit den Carbonaten Analogie zeigen. 7) Die Salze der *Schwermetalle* haben sämmtlich einen ziemlich kleinen Dilutionscoëfficienten, welcher sich mit wachsender Verdünnung der 2 nähert. 8) *Saure Salze* verhalten sich wie Mischungen von Säure und neutralem Salz, was sich durch Dissociation erklärt. 9) Die Dilutionscoëfficienten von *Ammoniak* und *Borsäure* sind in der Tabelle nicht aufgeführt; es sind die Körper, welche F. Kohlrausch als Leiter niederer Ordnung bezeichnet hat; sie haben einen sehr kleinen Dilutionscoëfficienten, der sich auch bei sehr grofser Verdünnung nicht der 2 nähert. — Ein besonderer Paragraph ist dem *molekularen Leitungsvermögen* gewidmet. Ein kleiner Dilutionscoëfficient würde eine rapide Vergröfserung des molekularen Leitungsvermögens bedeuten, während bei dem Werthe 2 dasselbe unveränderlich wäre. Nach den von Arrhenius gefundenen Zahlen erscheinen deshalb die von Kohlrausch (1) angegebenen Werthe der molekularen Leitungsfähigkeiten für sehr verdünnte Lösungen zu klein. Obwohl ein Grenzwerth für die molekularen Leitungsfähigkeiten

(1) JB. f. 1876, 115.

bei den angewendeten Verdünnungen nicht erreicht wurde, so scheint es doch, als ob die *Salzlösungen* bei sehr grofser Verdünnung sämmtlich einem gemeinsamen Grenzwerth zustreben, vielleicht auch die Säuren und Basen (1). — Aus den Zahlen für die Dilutionscoëfficienten wird ferner geschlossen, dafs der Satz von Lenz (1), nach welchem die Leitungsfähigkeit der Haloïdsalzlösungen dem Aequivalentgewicht des positiven Ions (Kations) oder einem Vielfachen desselben proportional ist, nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmt, da er wegen der Veränderung der Dilutionscoëfficienten nicht für jede Verdünnung richtig sein kann. — F. Kohlrausch (2) hat vermuthet, dafs für sehr verdünnte *elektrolytische Lösungen* der *Temperaturcoëfficient* des Leitungsvermögens sich einem bestimmten Grenzwerth nähere. Deshalb wurden auch eine Anzahl Temperaturcoëfficienten bestimmt. Dieselben weichen indessen nur wenig von denjenigen ab, welche Kohlrausch bei concentrirteren Lösungen gefunden hat und wachsen im Allgemeinen mit der Verdünnung, obwohl sehr wenig. Die Körper, welche den gröfsten Lösungscoëfficienten haben, besitzen den kleinsten Temperaturcoëfficienten und umgekehrt, weshalb der Einflufs der Erwärmung und der Einflufs der Verdünnung auf das elektrische Leitungsvermögen in derselben Weise wirkt. — Das letzte Kapitel des ersten Theiles und der ganze zweite Theil der Abhandlung enthalten eine chemische Theorie der *Elektrolyse*, welche Arrhenius auf Grund der besprochenen Versuchsresultate und mit Benutzung der von Kohlrausch und Hittorf (3) aufgestellten Gesichtspunkte ableiten zu können glaubt. Der Tendenz unserer Berichterstattung entsprechend stellen wir nur kurz die wichtigsten Sätze dieser Theorie dar, ohne das Hypothetische von dem Thatsächlichen zu trennen und ohne kritische Bemerkungen zu machen. Die Leitungsfähigkeit einer *Salzlösung* ist der gelösten Salzmenge proportional, wenn alle beeinflussenden Umstände gleich erhalten werden. Wenn zwei oder mehrere Salze in

(1) Vgl. Lenz, JB. f. 1877, 162. — (2) JB. f. 1879, 137 f. — (3) JB. f. 1858, 27.

derselben nichtleitenden Flüssigkeit gelöst sind, so ist die Leitungsfähigkeit der *Lösung* bestimmt durch die Leitungsfähigkeiten der gelösten Salze. Die Leitungsfähigkeit irgend einer Lösung ist gleich der Summe der Leitungsfähigkeiten des gelösten Körpers und des Lösungsmittels. Wenn einer dieser Sätze nicht allgemein gültig zu sein scheint, so sind die scheinbaren Ausnahmen auf chemische Einwirkungen zwischen den gelösten Körpern resp. zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel zurückzuführen. (Die exceptionellen Dilutionscoëfficienten von Ammoniak oder Borsäure z. B. werden durch chemische Veränderungen des Elektrolyten erklärt.) Wenn der Lösungscoëfficient einen gröfseren Werth als 2 annimmt, so ist eine Hydratbildung als vorhanden anzunehmen. Der Widerstand einer elektrolytischen Lösung wächst mit der inneren Reibung (1) und ist um so gröfser, je complicirter die Jonen und je höher das *Molekulargewicht* des Lösungsmittels ist. In den Lösungen bilden sich Molekülcomplexe, und zwar um so leichter, je leichter die Salze zur Bildung basischer und saurer Salze geneigt sind. Die Complicirtheit der Molekülgruppirungen nähert sich indessen mit wachsender Verdünnung einer Grenze. Im Allgemeinen nimmt nicht die ganze Masse des Elektrolyten an der Elektricitätsleitung Theil, sondern nur ein activer Theil. Aus den Vorstellungen von Clausius (2) und Williamson über die Elektrolyse wird gefolgert, dafs in den activen Molekülen Kreisströme circuliren, und mit Hülfe dieser Kreisströme wird der Zusammenhang zwischen der Elektricitätsleitung und der chemischen Natur der Elektrolyten zu erklären versucht. Bei dieser Gelegenheit bespricht Arrhenius die älteren Theorien über diesen Zusammenhang, namentlich diejenigen von Berthollet, von Guldberg und Waage und Berthelot; wir können indessen auf diese zum Theil polemischen Ausführungen nicht näher eingehen.

(1) Vgl. JB. f. 1879, 140 (Grotrian); JB. f. 1882, 155 f. (Stephan). — (2) JB. f. 1857, 239.

W. Ostwald (1) kommt im Verfolg Seiner *elektrochemischen Studien* (2) zu der Ansicht, dafs der *Einflufs der Verdünnung auf die Leitungsfähigkeit der Säuren* „durch eine und dieselbe Function ausgedrückt wird, dergestalt, dafs die Natur der Säure eine Constante in derselben bestimmt“, welche aus einer einzigen Beobachtung abgeleitet werden kann. Dies Verdünnungsgesetz tritt nach Ostwald am klarsten zu Tage, wenn man die *molekularen Leitungsvermögen* berechnet; Er verläfst indessen die von F. Kohlrausch (3) eingeführte Definition dieser Gröfse und definirt als molekulares Leitvermögen das Product aus der specifischen Leitungsfähigkeit und demjenigen Volumen der Lösung, welches das Molekulargewicht des Elektrolyts (in Grammen) enthält. Die Messungen mit Lösungen der sechs stärksten Säuren nach der Methode von Kohlrausch ergab zunächst für diese Säuren den Satz : Bei zunehmendem Wassergehalte nimmt das molekulare Leitvermögen der Säuren andauernd zu, um sich asymptotisch einem constanten Grenzwerthe zu nähern, welcher von der Natur der Säure nicht abhängt. Die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungsreihen rechtfertigen diesen Satz jedoch nicht vollständig. Vielmehr nimmt das molekulare Leitungsvermögen bis zu einem Maximum zu und fällt dann wieder ab. (Dieser Beobachtung entsprechen die obigen Mittheilungen von Arrhenius und Kohlrausch.) Die Abnahme wird aber als secundäre Erscheinung gedeutet und soll durch Verunreinigung mit Ammoniumcarbonat verursacht werden, was durch Versuche zu beweisen gesucht wird. In der folgenden Tabelle bedeutet v das Volumen der Lösung, m die molekulare Leitungsfähigkeit :

(1) J. pr. Chem. **31**, 433. — (2) JB. f. 1884, 264 ff. — (3) JB. f. 1879, 137 f.

v	Salzsäure HCl m	Bromwasserstoff HBr m	Jodwasserstoff HJ m	Salpetersäure HNO_3 m	Chlorsäure $HClO_3$ m	Ueberchlorsäure $HClO_4$ m
2	77,9	80,4	80,4	77,9	77,9	79,1
4	80,9	83,4	83,2	80,4	80,2	82,2
8	83,6	85,1	84,9	82,8	82,8	84,6
16	85,4	86,6	86,4	84,9	84,0	86,2
32	87,0	87,9	87,6	86,3	85,3	88,1
64	88,1	88,9	88,7	87,4	86,4	89,2
128	88,7	89,4	89,4	88,2	87,9	89,7
256	89,2	89,6	89,7	88,4	88,7	89,9
512	89,6	89,7	89,7	88,8	88,7	89,8
1024	89,5	89,5	89,3	88,9	88,6	89,8
2048	89,5	88,9	89,0	88,2	87,3	89,3
4096	88,6	87,6	87,8	86,6	85,7	87,8
8192	86,6	—	—	83,7	—	—
16384	83,2	—	—	—	—	—
Maxim. von m	89,6	89,7	89,7	88,9	88,7	89,9

Das Mittel aus den Maximis von m ist 89,4, also nahezu 90. Um zu entscheiden, ob die gefundene Gesetzmäſsigkeit allgemeinere Gültigkeit besitzt, wurden mehrere schwächere einbasische Säuren untersucht : *Buttersäure*, *Essigsäure*, *Ameisensäure*, *Monochloressigsäure*, *Dichloressigsäure*, *unterphosphorige Säure* und *Jodsäure*. Auch bei diesen steigt das molekulare Leitungsvermögen mit der Verdünnung. Relativ beträgt die Zunahme bei jeder Verdünnung auf das doppelte Volumen um so mehr, je schlechter die Säure leitet. Der numerische Zuwachs wächst bei den schwachen Säuren mit steigender Verdünnung bis zu einem Maximum, welches bei allen untersuchten Säuren in der Nähe des Werthes 45 der molekularen Leitungsfähigkeit erscheint. Ueberdies zeigt sich eine andere bemerkenswerthe Uebereinstimmung : Die Verdünnungen, bei welchen die molekularen Leitungsvermögen der einbasischen Säuren gleiche Werthe haben, stehen in constantem Verhältnisse. Beispielsweise zeigt die Ameisensäure bei 2, 4, 8, 16 . . Liter nahe dieselben Werthe von m, wie die Buttersäure bei 32, 64, 128 . . . Liter. – Bezüglich der *mehrbasischen Säuren*, welche ein wesentlich anderes Verhalten zeigen als die einbasischen, stellte

Ostwald die Vermuthung auf, daſs nur eins der Wasserstoffatome zur Kathode gehe. Zunächst nimmt das Leitungsvermögen wie bei den einbasischen Säuren zu; um die dann folgende rapide Steigerung bei den stärkeren zweibasischen Säuren zu erklären wird angenommen, daſs auch das zweite Wasserstoffatom sich zunehmend an der Elektrolyse betheilige. Die Mitwirkung des zweiten Wasserstoffatoms soll um so früher eintreten je stärker die Säure ist, also am frühesten bei *Schwefelsäure*, deren molekulares Leitungsvermögen einem Maximum zustrebt, das doppelt so hoch liegt als dasjenige der starken einbasischen Säuren (180). Ostwald hat demnach nicht nöthig, Hydratbildungen anzunehmen, wie es in Beziehung auf die Schwefelsäure immer geschehen ist und wie es für andere Säuren neuerdings Bouty (1) gethan hat.

F. Kohlrausch (2) hat mit Rücksicht auf die Arbeiten von Bouty (1) und die vorhin besprochenen Untersuchungen von Arrhenius und Ostwald Seine durch lange Jahre fortgesetzte Beobachtungen über die *Leitungsfähigkeit der Elektrolyten in äuſserst verdünnten Lösungen* zusammengestellt und ergänzt. Seine Verdünnungen reichen einige 100 mal weiter als diejenigen, welche Bouty betrachtete, 10 mal weiter als die von Arrhenius. Die verdünnteste Lösung von Ostwald ist 100 mal concentrirter als die von Kohlrausch. — Er wendet wie Ostwald Seine Methode der Widerstandsbestimmung an und eliminirt den Einfluſs des Lösungswassers (auf welches groſse Sorgfalt verwendet wurde) in derselben Weise wie Arrhenius. Das specifische molekulare Leitungsvermögen wird (wie früher) als der Quotient aus dem specifischen Leitungsvermögen und dem Molekulargehalt der Lösung definirt, $\frac{k}{m}$. — Für das Folgende benutzen wir ein Referat, welches Kohlrausch selbst geschrieben hat (3). Alle *neutralen Salze* geben bestimmte Anfangswerthe für k/m, welche sich zuerst langsam

(1) JB. f. 1884, 262 ff. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 161. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 436.

ändern. Das Leitungsvermögen erscheint also in gröfster Verdünnung zunächst dem Salzgehalte proportional. Die Anfangswerthe liegen zwischen 94 und 127. Sie werden von beiden Jonen beeinflufst, die sich der Güte der Leitung nach ungefähr in die Reihe ordnen : K, NH_4, Ba, Ag, Na, Cu, Mg, Zn, Li und SO_4, J, Cl, NO_3, ClO_3, $C_2H_3O_2$. — K und NH_4, Mg, Zn und Cu, Cl, J und NO_3 zeigen sich, wie bei den früheren Versuchen nahe gleich. Bemerkenswerth ist, dafs man auf die Salze der einwerthigen Säuren mit gutem Erfolg die Näherungsformel $k/m = A - Bm^{1/3}$ anwenden kann. Da $m^{-1/3}$ den mittleren gegenseitigen Abstand r der elektrolytischen Moleküle darstellt, ist also angenähert :

$$\frac{k}{m} = A - \frac{B}{r},$$

d. h. gleich einer Constanten, vermindert um eine dem gegenseitigen Abstande der Moleküle umgekehrt proportionale Gröfse. — Die *Salze*, welche Krystallwasser enthalten, zeigen kein abnormes Verhalten (Bouty fand eine Abweichung vom normalen Verhalten). — Die sauer oder alkalisch reagirenden *Lösungen* unterscheiden sich von den neutralen durchgreifend dadurch, dafs sie bestimmte Anfangswerthe nicht erkennen lassen (vgl. das Referat über Arrhenius' Abh. S. 260 ff.). Das spec. Leitungsvermögen fängt klein an, erreicht aber sehr früh ein Maximum, von welchem es im Allgemeinen langsam abfällt. Ob die allererste Steigung eine wesentliche Eigenschaft der nicht neutralen Lösungen ist, oder ob absolut reines Wasser dieselbe nicht zeigen würde, wird offen gelassen. — *Ammoniak* und *Essigsäure*, in stärkerer Lösung Leiter niederer Ordnung, sind in äufserster Verdünnung Leiter von gleicher Ordnung wie die übrigen Elektrolyte. — Die Schwefelsäure verhält sich in äufserster Verdünnung wie die einfachen Säuren. — Kohlrausch prüfte das von Ihm früher aufgestellte Gesetz (2) der unabhängigen Wanderung der Jonen in verdünnter Lösung für die einwerthigen Verbindungen an dem neu gewonnenen Materiale und fand dasselbe bestätigt. — Mit dem von Bouty aufgestellten „Gesetz

(1) JB. f. 1876, 115; f. 1879, 137 f.

der Aequivalente" (1) ist Derselbe nicht einverstanden. Die interessante Discussion der Bouty'schen Aufstellungen bestreitet zunächst die Triftigkeit der Gruppirung der Salze in normale und anormale. (Letztere sind diejenigen, welche dem „Gesetz der Aequivalente" nicht folgen.) Dafs bei den „normalen" Salzen Bouty's die Jonen gleich rasch wandern sollen, bei den anormalen nicht, trifft in vielen Fällen nicht zu. Soweit das Aequivalentgesetz für eine Reihe von Kalium- und Ammoniumsalzen gilt, ist es nicht neu. — Zum Schlufs wird *der Temperatureinflufs auf das Leitungsvermögen* untersucht und in Uebereinstimmung mit dem früher Mitgetheilten, sowie mit den Beobachtungen von Arrhenius und Vicentini gefunden.

W. Ostwald (2) veröffentlichte ferner (3) eine umfangreiche Abhandlung „über den *Einflufs der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre elektrische Leitungsfähigkeit*". Da nach den früheren Untersuchungen ein vollkommener Parallelismus zwischen der Reactions- und der Leitungsfähigkeit besteht, so hofft Ostwald durch ein fortgesetztes Studium der elektrischen Leitungsfähigkeit die Abhängigkeit der Reactionsfähigkeiten der Säuren von der Natur und der Anordnung der zusammensetzenden Elemente besser erforschen zu können, als es mit Hülfe chemischer Methoden möglich ist. Die Messungen wurden in derselben Weise vorgenommen wie bei den früheren (3) Untersuchungen, und es wurde wieder das molekulare Leitungsvermögen als charakteristische Gröfse berechnet und aufgeführt. Da die allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten, welche in der vorhergehenden Abhandlung besprochen wurden, auch bei dem neugewonnenen Material durchgehends zu Tage treten, verzichten wir auf die Wiedergabe der Tabellen und begnügen uns mit einem Ueberblick über die bei einzelnen Säuregruppen sich manifestirenden Gesetzmäfsigkeiten. — Die *Halogenwasserstoffsäuren* mit Ausnahme der Flufssäure erreichen schon in halb- und viertelnormalen Lösungen nahe das Maximum der molekularen Leitungsfähigkeit (90) und erweisen sich dadurch als zu den stärksten

(1) JB. f. 1884, 262 ff. — (2) J. pr. Chem. [2] **32**, 300. — (3) Dieser JB. S. 269 ff. und JB. f. 1884, 264 ff.

Säuren gehörig. Am nächsten kommt ihnen die *Rhodanwasserstoffsäure*, während die *Cyanwasserstoffsäure* ein so geringes Leitungsvermögen besitzt, daſs sie kaum als Säure zu betrachten ist. *Schwefelwasserstoff* leitet sehr schlecht, ist also ebenfalls eine sehr schwache Säure, so daſs das Cyan (für Rhodanwasserstoff) als das säurebildende Element angesehen werden muſs, wie es auch nach dem Verhalten der metallhaltigen Cyanwasserstoffsäuren erscheint. *Ferrocyanwasserstoff* leitet sehr gut und sein Leitungsvermögen erreicht in äuſserst verdünnten Lösungen das Maximum der vierbasischen Säuren (360). — *Kieselfluſssäure* zeigt ein abnormes Verhalten, wahrscheinlich in Folge allmählicher Zersetzung in Kieselsäure und Fluſssäure. — Von den bereits in der vorangegangenen Abhandlung besprochenen Sauerstoffsäuren stehen sich *Chlorsäure, Salpetersäure* und *Ueberchlorsäure* sehr nahe, während *Jodsäure* sich erheblicher von diesen unterscheidet. Der Jodsäure verwandt erscheint *Bromsäure*, die schwächer als Bromwasserstoff aber stärker als Jodsäure ist. — Aus den schnell zunehmenden Werthen der Differenzen im Leitungsvermögen bei wachsender Verdünnung erkennt man, daſs die *Ueberjodsäure* mehrbasisch ist, wie auch aus dem chemischen Verhalten geschlossen wurde. Die *Säuren des Phosphors* zeigen eine Abnahme der Leitungsfähigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalt; sie verhalten sich darin ebenso wie Jodsäure und Ueberjodsäure, aber entgegengesetzt wie die Säuren, deren Basicität durch Sauerstoffaufnahme nicht geändert wird, wie Chlorsäure und Ueberchlorsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure. Wie die Säuren des Schwefels so werden auch die des Selens mit zunehmendem Sauerstoffgehalt stärker. *Unterschwefelsäure* ist eine sehr starke Säure; die Zahlen für das Leitungsvermögen gestatten indessen keine Entscheidung, ob sie ein- oder zweibasisch ist. Die *Tetrathionsäure* geht erheblich über das Maximum der zweibasischen Säuren hinaus, was vielleicht durch eine Zersetzung bedingt wird. — Auſser den früher untersuchten Monocarbonsäuren wurden noch die Leitungsvermögen von *Propionsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure* und *Capronsäure* abgeleitet. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure zeigen ein regel-

mäſsiges Kleinerwerden des molekularen Leitungsvermögens mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, während sich die anderen genannten Säuren um nahezu gleiche Werthe bewegen. — Von Substitutionsproducten wurden die *Chloressigsäuren*, *Monobromessigsäure* und *Cyanessigsäure*, ferner einige Derivate der höheren Fettsäuren untersucht. Die Acidität der Chloressigsäuren nimmt mit steigendem Chlorgehalt zu. *Trichloressigsäure* zeigt ein etwas abnormes Verhalten, welches einer Zersetzung in Chloroform und Kohlensäure zugeschrieben wird. Cyanessigsäure ist erheblich stärker als die Chlor- und Bromverbindung. — Den chlorsubstituirten Essigsäuren entsprechen die Hydroxylverbindungen *Glycolsäure*, *Glyoxalsäure* und *Oxalsäure*. Die Zahlen für die Glycolsäure zeigen, daſs durch Eintritt des Hydroxyls für Wasserstoff die Leitungsfähigkeit der Essigsäure gegenüber gesteigert wird, jedoch weniger als durch die Chlor- und Bromsubstitution. Glyoxalsäure zeigt sich auffallenderweise wenig stärker als Glycolsäure und viel schwächer als die homologe Brenztraubensäure. Die Oxalsäure ist viel stärker als die beiden vorgenannten Säuren. — Von Oxysäuren wurden noch mehrere untersucht und ein besonderer Abschnitt ist der *Oxalsäure* und ihren Homologen gewidmet; da hier nur wenige charakteristische Beziehungen zu Tage treten, übergehen wir diese Säuren. — Von aromatischen Säuren werden die *Benzoësäure* und ihre Substitutionsderivate besonders hervorgehoben. Die Leitungsvermögen der *Oxybenzoësäuren* zeigen eine Abnahme der sauren Eigenschaften durch den Eintritt des sonst acidificirend wirkenden Hydroxyls an, ebenso wie die Acidität der Säuren des Phosphors mit steigendem Sauerstoffgehalt abnimmt. — Die Untersuchung der substituirten Benzoësäuren, von welcher eine Bestimmung der Affinitätsgröſsen erhofft wurde, führte in Bezug auf die Meta- und Parastellung nicht zu klaren Ergebnissen, während die Orthoverbindungen den Einfluſs des substituirten Atoms immer unzweideutig erkennen lassen und sonach auch in ihrem Leitungsvermögen die nächste und unmittelbarste Beziehung am Benzolkern darstellen. — Auf die Einzelheiten der weiteren Untersuchungen an *ungesättigten Alkoholen* und *Amido-*

verbindungen können wir nicht eingehen. — Aus den Resultaten allgemeineren Charakters ist hervorzuheben, daſs bei den *ungesättigten Säuren,* die eine groſse Mannigfaltigkeit der Affinitätsgröſsen zeigen, doch durchgehends mit dem Austritt des Wasserstoffs die *Affinität* progressiv zunimmt und daſs der Eintritt von Amid in die Molekel der Säuren eine erhebliche Abschwächung ihrer sauren Eigenschaften bewirkt.

J. W. Clark (1) hat die *elektrische Leitung von geschmolzenem Quecksilberjodid und Quecksilberchlorid* näher untersucht und gefunden, daſs dieselbe nicht als metallische, sondern als elektrolytische Leitung aufzufassen ist. Die scheinbar metallische Leitung wird verursacht durch die leichte Wiedervereinigung der elektrolytischen Zersetzungsproducte.

Die Untersuchung von F. Kohlrausch (2) über die Leitungsfähigkeit des im Vacuum destillirten *Wassers* ist auch in die Annalen der Physik übergegangen (3).

E. Pfeiffer (4) hat das *elektrische Leitungsvermögen der Mischungen von Wasser und Alkohol* einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Er bediente sich dabei einer Methode von Kohlrausch, indem Er die Wechselströme durch ein Elektrodynamometer maſs und zur Erreichung genügend kleiner Widerstände eine Zersetzungszelle von groſser Capacität anwandte. — Aus den Resultaten der Untersuchung ist hervorzuheben, daſs die Curven, welche die Leitungsfähigkeiten der Mischungen bei einer constanten Temperatur als Function des Alkoholgehaltes darstellen, zwei Maxima und ein Minimum besitzen. Der Ort des ersten Maximums ist wegen des geringen Alkoholgehaltes nicht gut charakterisirt. Das Minimum fällt auf ungefähr 30 Proc., welchem Alkoholgehalt ziemlich genau das Verhältniſs von 1 Molekül Alkohol zu 6 Molekülen Wasser entspricht; das zweite Maximum findet sich bei 83,4 Proc. und entspricht dem Verhältniſs von 1 Molekül Wasser zu 2 Molekülen Alkohol. Diese Beobachtung führt Pfeiffer zu dem Schluſs, daſs bei

(1) Chem. News **51**, 261. — (2) JB. f. 1884, 261. — (3) Ann. Phys. [2] **24**, 48. — (4) Ann. Phys. [2] **25**, 232.

den betreffenden Mischungsverhältnissen sich *Hydrate*, also chemische Verbindungen bilden. — Bei sämmtlichen untersuchten Mischungen stieg das Leitungsvermögen schneller mit der Temperatur, als der Proportionalität entsprechen würde, während das verwendete reine Wasser umgekehrt eine langsamere Zunahme zeigte. Die Curve, welche die Abhängigkeit des Temperaturcoëfficienten von dem Alkoholgehalt der Mischungen darstellt, zeigt einen sehr einfachen Verlauf und besitzt nur ein Maximum, welches mit dem Minimum der Leitungsfähigkeit zusammenfällt.

Derselbe (1) hat im Anschlufs an Seine früheren Messungen der Leitungsfähigkeit von Mischungen aus Wasser und Alkohol auch die *Leitungsfähigkeit des absoluten Alkohols* untersucht; die Resultate zeigen, dafs der reine absolute Alkohol gegen kleine Verunreinigungen in seiner elektrischen Leitungsfähigkeit eine ähnliche Empfindlichkeit besitzt wie reines Wasser, und dafs dieselbe bei Absorption von Luft beträchtlich vermindert wird. Für mit Luft gesättigten Alkohol ergab sich $\lambda =$ 0,126 bei 17,9°, für nahezu luftfreien Alkohol $\lambda =$ 0,141 bei 18,3°. Diese Werthe betragen nur die Hälfte des von F. Kohlrausch (2) für reines Wasser gefundenen. Dabei nimmt die Leitungsfähigkeit wie bei den Metallen mit steigender Temperatur ab und nähert sich ziemlich rasch einem Punkte, wo der Temperatureinflufs gleich Null wird. Von diesem Punkte ab bringt eine Temperaturzunahme eine Vergröfserung des Leitungsvermögens hervor, wie bei den Elektrolyten.

G. Foussereau (3) hat bei einer Untersuchung über den *Leitungswiderstand des Alkohols* gefunden, dafs reiner Alkohol, welcher in Glasgefäfsen aufbewahrt wird, oft in kurzer Zeit seine Leitungsfähigkeit ganz bedeutend vermehrt. Um zu prüfen ob diese Erscheinung, die sich auch darin manifestirte, dafs ein in einer gefüllten und verschlossenen Glasflasche zwei Jahre lang aufbewahrter reiner Alkohol ein zehnmal gröfseres Leitungsvermögen als das käufliche Product zeigte, von einer Einwirkung des

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 31; Chem. News **52**, 191. — (2) JB. f. 1884, 267. — (3) Compt. rend. **101**, 243.

Alkohols auf das *Glas* herrühre, wurde ein Theil eines sehr sorgfältig hergestellten Präparates in eine Glasflasche, ein anderer Theil in eine Porcellanflasche gefüllt. Zwei Stunden nach der Darstellung waren die Widerstände 2,823 und 7,031 Megohm. Somit scheint es, als ob eine Auflösung von Salzen des Glasgefäfses den Widerstand verringerte. — Der Temperaturcoëfficient des Widerstandes ist —0,0145 bei gewöhnlichen Temperaturen; dieser Werth ist auffallend verschieden von dem Temperaturcoëfficient der inneren Reibung, weshalb Foussereau schliefst, dafs die Elektricitätsleitung des Alkohols nicht eine so einfache Erscheinung ist, wie diejenige der Salzlösungen.

E. Pfeiffer (1) hat in gleicher Weise wie das Leitungsvermögen der Mischungen von Wasser und Alkohol (S. 276) auch die *Leitungsfähigkeit der Mischungen von Aethylalkohol und Aethyläther* untersucht. Der reine absolute Aether besitzt ein unmefsbar kleines Leitungsvermögen. Die Mischungen mit Alkohol zeigten eine Aenderung der Leitungsfähigkeit beim Stehen, für welche eine Ursache vorläufig nicht angegeben werden kann, da Alkohol und Aether nicht chemisch auf einander wirken. Wie der absolute Alkohol zeigt auch der absolute Aether negative Temperaturcoëfficienten, wie die Metalle, weshalb Pfeiffer dem Alkohol und Aether sowie ihren Mischungen metallische Leitungfähigkeit zuschreibt.

G. Vicentini (2) hat eine Untersuchung über die *elektrische Leitungsfähigkeit der alkoholischen Lösungen einiger Chloride* angestellt, unter Benutzung der Methode von Kohlrausch (S. 276). Dieselbe ergab, dafs die Widerstände der alkoholischen Lösungen im Allgemeinen bedeutend gröfser sind als diejenigen der wässerigen Lösungen, und dafs die Reihenfolge der Chloride eine wesentlich andere wird, wenn man sie nach der Gröfse des Widerstandes der alkoholischen Lösungen ordnet, als wenn man den Widerstand der Lösungen in Wasser der Reihenfolge zu Grunde legt. Die Leitungsfähigkeit wächst auch bei den verdünnten Lösungen langsamer als die Concentration und erreicht

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 226. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 131.

bei den löslichsten Salzen *(Chlorlithium* und *Chlorkupfer)* ein Maximum. Die Temperaturcoëfficienten sind etwas kleiner als bei wässerigen Lösungen und nähern sich bestimmten Grenzen. Eine einfache Beziehung zwischen der Löslichkeit der Salze in Alkohol und ihrer Leitungsfähigkeit existirt nicht.

J. Fink (1) hat im Anschlufs an Untersuchungen von Herwig (2) Versuche angestellt über den *Einflufs des Druckes auf den Leitungswiderstand von Elektrolyten.* Die Flüssigkeiten, Lösungen von *Chlornatrium* und Zinksulfat, *Salzsäure* und angesäuertes Wasser wurden mit einer Cailletet'schen Compressionspumpe in Verbindung gesetzt, um hohe Drucke zu haben; die Leitungswiderstände wurden nach der Methode von F. Kohlrausch (S.276) gemessen. Die Untersuchungen führten zu dem Resultat, dafs sämmtliche untersuchte Körper sowohl bei 0° als auch bei 18° in verdünnter Lösung mit wachsendem Druck eine Abnahme ihres Leitungswiderstandes zeigen, welche bis zu etwa 300 Atmosphären der Druckerhöhung nahezu proportional ist. Bei höheren Drucken wächst sie etwas verzögert mit dem Druck; Fink ist indessen nicht sicher darüber, ob das benutzte Manometer bei solchen Drucken richtige Angaben macht. Die Abnahme verringert sich mit steigendem Procentgehalt. Bei Chlornatriumlösung tritt die Erscheinung ein, dafs bei einer bestimmten Concentration (22 Proc. Salzgehalt) eine Druckzunahme keine Aenderung des Widerstandes zur Folge hat, und bei noch stärkeren Concentrationsgraden eine Zunahme des Widerstandes mit wachsendem Druck stattfindet.

A. Bartoli (3) hat weitere Untersuchungen über die *elektrische Leitungsfähigkeit von Kohlenstoffverbindungen*, speciell der *Amide, Anilide, Nitroderivate* u. s. w. angestellt (4). Eine nachweisbare Leitungsfähigkeit besitzen (aufser den in der ersten Abhandlung genannten Kohlenstoffverbindungen) : die *Amide, Anilide* und ihre Halogen-Substitutionsderivate, welche

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 481. — (2) JB. f. 1877, 163. — (3) Gazz. chim. ital. **15**, 392; Ann. Phys. Beibl. **9**, 681; Ber. (Ausz.) 1885, 691. — (4) JB. f. 1884, 254; Ann. Phys. Beibl. **9**, 172.

durch Ersetznng des Wasserstoffs im Säureradical entstehen, die verschiedenen *Aniline* im flüssigen Zustande, ebenso *Pyridin* und seine Derivate $C_nH_{2n-5}N$, nämlich *Picolin, Lutidin, Collidin* u. s. w., auch sämmtliche *Nitroderivate.* Die Einführung der Gruppe NO_2 in eine nichtleitende Verbindung macht dieselbe zu einem Leiter. Bei sämmtlichen untersuchten Verbindungen wächst das Leitungsvermögen mit der Temperatur.

Derselbe (1) giebt in einer weiteren Mittheilung einige Daten über die *Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit des Diäthylamins von der Temperatur.* Die relative Leitungsfähigkeit nimmt zwischen -10^0 und der Siedetemperatur $+57^0$ regelmäſsig ab und sinkt von 10,7 bis 4,40. Ebenso verhält sich *Dimethylamin.* Die Leitungsfähigkeit von *Propylamin* und *Allylamin* bleibt nahezu constant zwischen 0^0 und den Siedetemperaturen 50 und 58^0.

Derselbe (2) hatte früher gefunden, daſs die *festen Kohlenstoffverbindungen Nichtleiter* der Elektricität sind (3). Bei einigen organischen Substanzen zeigt sich indessen, daſs sie unter dem Erstarrungspunkt leitend bleiben und erst bei einer viel tieferen Temperatur die Leitungsfähigkeit verlieren; so *Benzamid, Phenol, p-Toluidin.* Andere zeigen beim Erstarren eine plötzliche starke Abnahme des Leitungsvermögens, und einige Grade unter dem Erstarrungspunkt leiten sie gar nicht mehr, wie *Nitrotoluol, Dimethylanilin, Diphenylamin.* Bartoli glaubt nicht, daſs die Ausnahmen von der allgemeinen Regel durch Beimengungen leitender Substanzen veranlaſst werden.

Eine weitere Mittheilung A. Bartoli's (4) behandelt die *elektrische Leitungsfähigkeit der Harze.*

Derselbe (5) fand bei gewissen Mischungen organischer Substanzen sogar eine *Erhöhung der Leitungsfähigkeit beim Er-*

(1) Gazz. chim. ital. **15**, 397; Ann. Phys. Beibl. **9**, 682; Ber. (Ausz.) 1885, 692. — (2) Gazz. chim. ital. **15**, 400; Ann. Phys. Beibl. **9**, 682. — (3) JB. f. 1884, 254. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 683; Ber. (Ausz.) 1885, 692. — (5) Gazz. chim. ital. **15**, 410; Ann. Phys. Beibl. **9**, 683; Ber. (Ausz.) 1885, 692.

starren, so bei *Naphtalin*, dem ein wenig Nitronaphtalin, Phtalsäure oder Phenol beigemengt wurde, bei einem Gemisch von *Paraffin* mit Phenol, Essigsäure oder Ameisensäure und bei einem Gemisch von Naphtalin mit einer dieser Säuren u. s. w.

G. Gore's (1) Auszug aus einer Arbeit über den *Uebergangswiderstand in elektrolytischen und Volta'schen Zellen* enthält keine Mittheilung über die angestellten Versuche. Gore will nachweisen, daſs ein Uebergangswiderstand besteht, welcher sowohl vom Leitungswiderstande als auch von der Polarisation unterschieden ist und an den Berührungsflächen zwischen Metallen und Flüssigkeiten auftritt. Derselbe soll nicht allein mit der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Metalle und Flüssigkeiten variiren, sondern auch von jeder Aenderung des Stromes beeinfluſst werden.

Die Versuche von M. Krieg (2) über den *zeitlichen Verlauf der galvanischen Polarisation* betreffen den Abfall der Polarisation nach dem Oeffnen des polarisirenden Stromes. Nimmt man an, daſs die Aenderung der Polarisation mit der Zeit der Gröſse der Polarisation proportional geht, so wird die Proportionalitätsconstante für verschiedene Lösungen von Elektrolyten verschieden sein. Der Werth dieser „Abgleichungsconstanten“ wurde für eine Reihe von *Salzlösungen* zwischen Platinelektroden bestimmt. Es ergab sich für

$NaCl$	Na_2SO_4	K_2SO_4	KCl	$MnSO_4$
477,52	407,71	396,65	386,17	281,32
$NaBr$	KBr	KJ	$CuSO_4$	$FeSO_4$
189,86	183,62	104,30	100,47	94,02
	$Pb(C_2H_3O_2)_2$		NaJ	
	67,23		48,49.	

Für verschiedene Metalle ist die Depolarisation verschieden, und zwar überwiegt der Einfluſs derselben den des Salzes. Im Allgemeinen ist die Depolarisation für Aluminium am gröſsten, dann folgen Nickel und Platin, Silber und Gold. So ist der

(1) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 209. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 530.

Werth der Constanten für Chlorkalium zwischen Elektroden von

Au	Ag	Ni	Pt	Al
51,76	167,73	277,77	386,17	1207,78.

J. Larmor's (1) Abhandlung über die *molekulare Theorie der galvanischen Polarisation* ist wegen ihres vorzugsweisen mathematisch-theoretischen Inhalts für unsere Berichterstattung ungeeignet. Larmor betrachtet in derselben Weise wie Helmholtz eine elektrolytische Zelle als einen Condensator von sehr großer Capacität und bespricht die Anwendung der elektrocapillaren Methode von Lippmann (2) zur Bestimmung der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten, sowie die Methoden zur Bestimmung der Molekülgröße.

A. Schuster (3) hat in einem Vortrage vor der British Association die *Helmholtz'sche Theorie der Elektrolyse* und Seine Auffassung über die *elektrolytische Leitung der verdünnten Gase* (4) auseinandergesetzt.

G. Chicandard (5) formulirt ein neues *Gesetz der elektrochemischen Zersetzungen,* um das Gesetz von Faraday, welches bekanntlich eine Unterscheidung zwischen elektrochemischen Aequivalentgewichten und chemischen Molekular- resp. Atomgewichten verlangt, wenn man nicht auf die Valenzen Rücksicht nimmt, zu vervollständigen (vergl. die Discussion zwischen Berthelot und Wurtz anläßlich der Untersuchungen von Bouty) (6). Das neue Gesetz lautet : „Um ein *Molekül* eines *Oxydes* oder *Salzes* elektrochemisch zu zerlegen bedarf man so vieler elektrischer Aequivalente, als die *Valenz*zahl des Metalles der betrachteten Verbindung angiebt". Beispielsweise ist diese Valenzzahl in $CuCl_2$ zwei, in Cu_2Cl_2 ebenfalls zwei, weshalb beide Male zwei Aequivalente des elektrischen Stromes erforderlich sind.

A. Renard (7) berichtete über *Elektrolysen von Salz-*

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 422. — (2) JB. f. 1875, 106. — (3) Chem. News **52**, 193. — (4) Vgl. JB. f. 1884, 258. — (5) Monit. scientif. [3] **15**, 186. — (6) JB. f. 1884, 263. — (7) Compt. rend. **101**, 747.

lösungen welche auf 100 Thln. der Lösung $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1024}{10000}$ nach den Atomgewichten bestimmte Gewichtstheile Metall enthielten. Die Anode war eine Platte aus dem Metall des Salzes, die Kathode eine Platinplatte, welche mit Hülfe eines elektrischen Läutewerks beständig erschüttert wurde. Das Gewicht des durch den Strom einer Thermosäule von 3,65 Volts niedergeschlagenen Metalles wurde bestimmt und es zeigte sich, daſs dasselbe der Concentration nahezu proportional war, wie es nach dem von Bouty (1) aufgestellten Gesetz, daſs die Stromleitung von Salzlösungen, welche äquivalente Mengen Metall enthalten, dieselbe ist, erwartet wurde. Bei Lösungen gleicher Concentration war die Menge des ausgeschiedenen Metalles dem Aequivalentgewicht nahe proportional, so daſs der Quotient aus dem *Aequivalent*gewicht des Metalles und dem Gewicht des Niederschlages eine Constante ist. — Die untersuchten Salze waren $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $CdCl_2$; auſserdem kam Salpetersäure zur Verwendung.

O. Lehmann (2) wurde durch eine Untersuchung von W. Kohlrausch (3) über die Leitungsfähigkeit des festen Chlorsilbers veranlaſst, die *Elektrolyse von Jodsilber* im geschmolzenen und festen Zustande mikroskopisch zu verfolgen. Das Resultat der Beobachtungen wird folgendermaſsen zusammengefaſst: Regulär krystallisirtes Jodsilber zwischen Silberelektroden leitet den Strom in der Weise, daſs Silber durch den Krystall hindurchwandert, ohne die Structur desselben zu stören.

F. Richarz (4) studirte die Bildung von *Ozon*, *Wasserstoffsuperoxyd* und *Ueberschwefelsäure* bei der *Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure*, namentlich in Beziehung auf die Entdeckung Berthelot's (5), daſs das Zurückbleiben des bei der Elektrolyse frei werdenden Sauerstoffs hinter dem durch die Theorie geforderten Quantum nicht allein in der Bildung von

(1) JB. f. 1884, 262. — (2) Ann. Phys. [2] **24**, 1. — (3) JB. f. 1882, 151 f. — (4) Ann. Phys. [2] **24**, 183. — (5) JB. f. 1878, 201 f.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, sondern in dem Auftreten der von Ihm zuerst gefundenen Ueberschwefelsäure zu suchen ist. — Da zur Bildung erheblicher Mengen der Superoxyde grofse Stromdichtigkeit und niedrige Temperatur erforderlich sind, wurden die Versuche in einer mit gestofsenem Eis umgebenden Zersetzungszelle angestellt und als positive Elektrode ein feiner Platindraht benutzt, während zur negativen Elektrode ein Platinblech genommen wurde. Bei dieser Einrichtung wurde beobachtet, dafs für die gleiche Dauer des Stromschlusses die nach den Redactionsmethoden von Berthelot bestimmte Menge der gebildeten Ueberschwefelsäure S_2O_7 von einem Versuch zum anderen stetig abnahm, dafs also eine fortschreitende Veränderung an den Elektroden eintrat, da die benutzte Säure immer von derselben Beschaffenheit war. Eine nähere Untersuchung nach der Ursache dieser Erscheinung ergab, dafs nur die Sauerstoffentwickelung an der positiven Elektrode dieselbe veranlafste und dafs durch Ausglühen die Elektrode wieder ihre frühere Beschaffenheit erlangte. — Ferner wurde eine Reduction von Ueberschwefelsäure durch den freiwerdenden Wasserstoff nachzuweisen versucht und eine Reihe von Versuchen über die Abhängigkeit der Superoxydbildung von der Dauer des Stromschlusses und den Einflufs der Stromdichtigkeit, sowie der Concentration der Säure angestellt. Eine kurze Berichterstattung über die ziemlich complicirten Resultate dieser Versuche ist nicht möglich. Richarz hofft, auf Grund Seiner Arbeiten Aufschlüsse darüber erhalten zu können, in welcher Weise das Auftreten von *Superoxyden* bei der Elektrolyse die elektromotorische Kraft der Polarisation ändert.

J. W. Clark (1) giebt einen vorläufigen Bericht über Versuche, den *Einflufs des Druckes auf die elektrolytische Leitung und Zersetzung* verdünnter *Schwefelsäure* nachzuweisen. Die elektrolytische Flüssigkeit wurde luftdicht in ein kurzes Glasrohr eingeschlossen, in dessen Enden Platindraht-Elektroden eingeschmolzen waren. Diese Zersetzungszelle wurde vertikal auf-

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 435.

gestellt und ein Strom von unten nach oben durchgeleitet. Dabei wurde die Gasentwickelung immer geringer und der Leitungswiderstand wuchs, bis schliefslich das Galvanometer trotz der bedeutenden elektromotorischen Kraft von 30 Volt nur noch einen minimalen Strom anzeigte. Clark erklärt diese Erscheinung durch die Bildung von sehr concentrirter Schwefelsäure an der positiven Elektrode, also am Boden, während das Wasser, aus welchem die Säure ausgeschieden wurde, sich in einer Schicht von sehr hohem Widerstande darüber lagert. Wenn die Richtung des Stromes umgekehrt wird, soll sich die gebildete Schwefelsäure von selbst wieder mit der Zersetzungsflüssigkeit mischen; die Gasentwickelung dauert fort und durch die Gewalt des Gasdruckes wird die Röhre schliefslich gesprengt.

D. Tommasi (1) will die bekannte Thatsache, dafs die Platinelektroden eines Wasservoltameters durch elektromotorische Kräfte, welche kleiner sind als der zur Zersetzung des Wassers nöthigen Wärmemenge von 69 Calorien entspricht, polarisirt werden können, nicht als eine *elektrolytische* Erscheinung angesehen wissen und für dieselbe wie für entsprechende Erscheinungen bei anderen *Elektrolyten* den Namen „*Elektropseudolyse*" einführen. Zur Erklärung stellt Derselbe die Hypothese auf, dafs das *Wasser* bei jeder Temperatur unverbundene, jedoch durch eine Attractionskraft festgehaltene Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle enthalte, welche aber durch die schwächsten elektromotorischen Kräfte in Freiheit gesetzt werden können.

J. Smith (2) wendet die *Elektrolyse zur Gewinnung von Zinn und verzinnten Eisenabfällen* an, indem Er die in Körbe verpackten Abfälle in ein grofses elektrolytisches Bad von verdünnter Schwefelsäure (1 : 9) bringt, sie mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine verbindet und ihnen eine grofse verzinnte Kupferplatte als Kathode gegenüberstellt. Es scheidet sich das Zinn zuerst in schwammiger Form, später mehr pulverig an der Kathode ab, während das Bad immer mehr Eisenvitriol

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 418. — (2) Dingl. pol. J. **258**, 328.

auflöst, so dafs die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erneuert werden mufs. Das Zinn, welches sich besser in Säuren löst als granulirtes Zinn, wurde durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorzinn übergeführt; das Eisen und die unbrauchbar gewordene Flüssigkeit wurden zur Darstellung von Eisenvitriol benutzt.

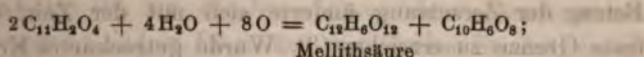
Die Abhandlung von J. W. Clark (1) über einige Fälle von *elektrolytischer Zerlegung* enthält zunächst eine Besprechung älterer Beobachtungen und Ansichten über die Elektrolyse fester und geschmolzener Körper. Die eigenen Versuche Clark's beziehen sich auf die elektrolytische Leitungsfähigkeit von *Quecksilberjodid*, welches in einem U- oder UU-förmigen Rohre zwischen Graphitelektroden (Bleistift-Material) geschmolzen wurde. An der negativen Elektrode bildet sich *Quecksilberjodür*. Freies Jod ist schwer nachzuweisen, da sowohl das Jodür als auch Jod selbst sich im Jodid lösen sollen. *Quecksilberchlorid* wird ebenfalls durch den Strom zersetzt; die Elektrolyse ist aber nicht leicht genaueren Beobachtungen zugänglich, weil der Schmelzpunkt des Chlorids (265°) sehr nahe bei dem Siedepunkt (295°) liegt und schon unter dem Schmelzpunkt eine starke Verdampfung eintritt. Es soll sich Chlor und *Quecksilberchlorür* durch die Elektrolyse bilden.

F. Smith und W. S. Hoskinson (2) haben gefunden, dafs bei der *Elektrolyse von molybdäns. Ammonium* nicht metallisches Molybdän sondern das *Oxydhydrat* $Mo_2O_3 . 3 H_2O$ abgeschieden wird. Die angewendete Lösung war neutral oder enthielt einen kleinen Zusatz von Schwefelsäure.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) fanden, dafs *o-* und *p-Monobromtoluol* durch den elektrischen Strom nicht zersetzt werden, während sich aus *Benzylbromid* Bromwasserstoff bildet. In der ätherischen Lösung von Benzylbromid wird nach der Elektrolyse ein Harz von der Zusammensetzung $(C_7H_6)_x$ nachgewiesen, welches nicht Stilben ist und deswegen mit dem Namen *Benzylen* belegt wird.

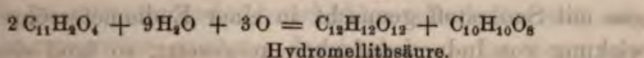
(1) Phil. Mag. [5] **20**, 37. — (2) Am. Chem. J. **7**, 90. — (3) Chem. Soc. J. **47**, 445.

A. Bartoli und G. Papasogli (1) beschreiben im Verfolg Ihrer elektrolytischen Versuche mit Kohlenelektroden, bei welchen Sie *Mellogenderivate durch Elektrosynthese* erhielten (2), einige neue Verbindungen, welche vom Mellogen abstammen. Die Formel für das *Mellogen* ist, wenn es bei 140° getrocknet wird, $C_{11}H_2O_4$; bei 100° getrocknet erscheint es als eine Molekülverbindung der Formel $C_{11}H_2O_4 . H_2O$; bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet als eine der Formel $2 C_{11}H_2O_4 . 3 H_2O$. Durch den elektrolytischen Sauerstoff, aber auch durch den Sauerstoff der Luft und durch andere Oxydationsmittel entsteht aus dem Mellogen *Mellithsäure* und *Hydromellithsäure* nach den Formeln :



$$2 C_{11}H_2O_4 + 4 H_2O + 8 O = C_{12}H_6O_{12} + C_{10}H_6O_8;$$

Mellithsäure



$$2 C_{11}H_2O_4 + 9 H_2O + 3 O = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{10}H_{10}O_8$$

Hydromellithsäure.

Ferner wurde eine Zwischenverbindung, die bei höherer Oxydation eine Benzocarbonsäure giebt, isolirt. Dieselbe ist eine *Säure*, bei 150° getrocknet von der Zusammensetzung $C_{11}H_6O_7$, welche bei andauernder Erhitzung auf 210° das Anhydrid $C_{22}H_{10}O_{13}$ liefert.

A. Millot (3) erhielt bei der *Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung* zwischen Kohle als Anode und Platin als Kathode nach einiger Zeit eine Flüssigkeit von schwarzer Farbe, welche sich beim Zusatz einer Mineralsäure entfärbte und eine schwarze Substanz ausschied. Diese wurde durch Abdampfen getrocknet und mit Alkohol behandelt. Es blieb eine schwarze Masse ungelöst, während der Alkohol sich gelb färbte. Die Flüssigkeit wurde zur Syrupdicke eingedampft und eine niederfallende schwach gelbliche stickstoffhaltige Substanz in heißem Wasser gelöst. Die Lösung gab in der Kälte ein krystallinisches Product ab, welches mehrmals aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt und analysirt wurde. Die Analyse und die Bildung

(1) Gazz. chim. ital. **15**, 461; Ber. (Ausz.) 1885, 701. — (2) JB. f. 1882, 163; f. 1883, 223; f. 1884, 269. — (3) Compt. rend. **101**, 432.

des Oxalates und Nitrates zeigte, dafs dasselbe reiner *Harnstoff* war. — Die unkrystallisirbare saure Flüssigkeit wurde bisher nicht untersucht, zeigt aber nicht die Eigenschaften der Mellithsäure (1) und ihrer Derivate. — Man kann also durch Elektrosynthese aus den Elementen der Kohlensäure und des Ammoniaks Harnstoff in der Kälte darstellen.

H. B. Dixon und H. F. Lowe (2) haben Untersuchungen über die *Zersetzung des Kohlensäuregases durch den elektrischen Funken* angestellt. Das Gas wurde getrocknet über Phosphorsäureanhydrid angewendet und eine Reihe von Inductionsfunken zwischen Platinelektroden durch dasselbe gesandt, unter Einschaltung einer Leydener Flasche und ohne eine solche. Der Betrag der Zersetzung änderte sich mit der Zeit, ohne eine feste Grenze zu erreichen (3). Wurde getrocknetes Kohlenoxydgas mit Sauerstoff gemischt in einer Eudiometerröhre der Einwirkung von Inductionsfunken ausgesetzt, so fand eine partielle Verbindung beider Gase statt, ebenfalls ohne eine feste Grenze zu erreichen.

J. Pizarello (4) hat bei der *Zersetzung von Gasen mittelst des elektrischen Funkens* zwischen Platin-Elektroden, welche in das geschlossene Ende von Barometerröhren eingeschmolzen waren, gefunden, dafs die Dämpfe der organischen Verbindungen in Complexe von einfacheren Verbindungen, wie CO, H_2, C_2H_2, CH_4, H_2O zerlegt werden (5). *Methylalkohol* zerfällt in CO, H_2, H_2 und verdreifacht dabei sein Volumen. *Aethyläther* $(C_2H_5)_2O$ soll unter Bildung von CO, CH_2, 4 H_2 sein Volumen versechsfachen. *Ameisensäure-Aethyläther* $CO_2HC_2H_5$ verdreifacht zunächst sein Volumen unter Bildung von CO, C_2H_2 und H_2; dann vermindert sich das Volumen wieder, indem sich Kohlenstoff absetzt und Methan entsteht. Pizarello findet in der Erscheinung, dafs der Ameisensäure-Aethyläther nicht gasförmigen Kohlenstoff und H_2O liefert, einen Widerspruch gegen die gebräuchliche Vorstellung über die Constitution der Verbindung.

(1) JB. f. 1869, 584 ff. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 571; Chem. News **51**, 309. — (3) Vgl. Berthelot, JB. f. 1879, 141. — (4) Gazz. chim. ital. **15**, 233. — (5) JB. f. 1884, 272 (Destrem).

W. Stscheglajeff (1) hat gefunden, daſs die elektromagnetische Ablenkung der Stromfäden in einem körperlichen Leiter deutlich sichtbar wird durch die Veränderung, welche die *Nobili'schen und Guébhard'schen elektrochemischen Figuren* erfahren, wenn man während ihrer Darstellung den Flüssigkeitstrog in ein geeignetes kräftiges magnetisches Feld bringt.

J. Elster und H. Geitel (2) zeigen in einer Abhandlung über die *unipolare Leitung erhitzter Gase* die Uebereinstimmung, welche zwischen Ihrer Ansicht über die Elektricitätserregung beim Contact zwischen Gasen und glühenden Körpern (3) und der Auffassung Herwigs (4) über die unipolare Leitung der Flammen bestehe.

Zomakion (5) hat die *Stromleitung durch Gase* experimentell untersucht, indem Er in den metallischen Stromkreis, in welchem die zu untersuchende Gasschicht eingeschaltet war, ein Differentialthermometer einfügte, durch dessen eine Kugel ein spiraliger Draht ging, und die Erwärmung des Stromkreises maſs. Dabei zeigte sich, daſs die Abhängigkeit der Erwärmung von der Potentialdifferenz der Theorie entspricht, daſs aber im Allgemeinen der Widerstand des Gases zunimmt, wenn der Widerstand der metallischen Theile der Leitung wächst. Nur in engen Röhren bleibt bei einer bestimmten Entfernung der Elektroden der Widerstand des Gases constant bis zu einem gewissen Grenzwerth des Widerstandes der metallischen Leitung. Bei weiterer Zunahme des letzteren wächst dann auch der des Gases. Der Grenzwerth nimmt mit wachsendem Querschnitt der Röhren ab. Bleibt der Widerstand des Gases unter der erwähnten Bedingung constant, so ist er annähernd dem Abstand der Elektroden und dem auf den Widerstand der Luft bezogenen relativen Widerstand des Gases proportional und dem Quadrat des Radius der Elektroden umgekehrt proportional. Caeteris paribus ist das Verhältniſs der Widerstände des

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 672. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 1. — (3) JB. f. 1882, 138; f. 1883, 192; vgl. auch JB. f. 1884, 235 (Kollert). — (4) JB. f. 1877, 165. — (5) Ann. Phys. Beibl. **9**, 749.

Wasserstoffs und der Kohlensäure zu dem der Luft eine constante Gröfse.

E. Goldstein's Abhandlung (1) über die *elektrische Leitung im Vacuum* haben wir bereits besprochen (2).

Die Arbeit von D. Goldhammer (3) über *elektrische Entladungen in verdünnten Gasen* zerfällt in drei Theile: 1) Bestimmung der *Temperatur*, welche innerhalb einer mit verdünnter Luft gefüllten Geifsler'schen Röhre sich einstellt, sobald die Erwärmung durch elektrische Entladung und der Wärmeverlust gegen den äufseren Raum sich das Gleichgewicht halten; 2) Untersuchung der Temperaturvertheilung auf der Oberfläche der Röhre mit Hülfe eines Thermoëlements; 3) Beobachtung einiger *Licht*erscheinungen bei Entladungen in verdünnten Gasen. Zu der ersteren Bestimmung wurde der Gasdruck in der Röhre vor der Entladung und während derselben (nach Einstellung des stationären Zustandes) gemessen und für diesen Zweck die Röhre mit einem Manometer verbunden. Als Stromquelle diente ein grofser Ruhmkorff'scher Apparat. — Die *Gasdrucke* sollen sich wie die entsprechenden Temperaturen verhalten (aus welcher Beziehung die Temperaturerhöhung berechnet werden kann); es zeigte sich aber, dafs während der Entladung fortwährend Gas verbraucht wurde, wahrscheinlich durch Oxydation der Elektroden, so dafs die Bestimmung des die Temperatur bestimmenden Druckes nur auf Umwegen geschehen konnte. Die Abnahme des Druckes durch Gasverbrauch war übrigens weder vom Gasdruck noch von der Stromintensität abhängig. — Von den weiteren Ergebnissen der Versuche können wir nur die wichtigsten anführen. Die Erwärmung des Gases hängt von der Stromstärke bedeutend, vom Gasdruck aber gar nicht ab. Der scheinbare Widerspruch zwischen diesem Resultat und der Beobachtung G. Wiedemann's (4), dafs die Erwärmung im gleichen Sinne wie der Druck veränderlich ist, erklärt sich aus dem Umstande, dafs Goldhammer die mitt-

(1) Ann. Phys. [2] **24**, 79. — (2) JB. f. 1884, 256. — (3) Ann. Phys. Beibl. **9**, 463. — (4) JB. f. 1876, 130.

lere Erwärmung der ganzen Gasmasse, Wiedemann nur die Erwärmung einer dünnen Schicht ermittelt hat. — Die Wärmevertheilung in verschiedenen Entfernungen von den Elektroden wird durch Curven dargestellt, welche sich den von E. Wiedemann (1) gegebenen eng anschließen. Mit steigendem Gasdruck wird die Temperatur der Kathode zuerst gleich derjenigen der Anode, dann niedriger als diese; gleichzeitig verschiebt sich das absolute Maximum der Temperatur, welches bei kleinen Drucken nahe an der Kathode liegt, in der Richtung nach der Anode. — Von den beschriebenen Lichterscheinungen sind die meisten auch von anderen Beobachtern gesehen worden.

F. Stenger (2) veröffentlicht Beiträge zur *Elektricitätsleitung der Gase*. In dem ersten Theile der Abhandlung wird aus den Angaben zahlreichen Beobachter der Entladungserscheinungen und aus eigenen Beobachtungen gefolgert, daſs ein in allen Fällen gültiges Unterscheidungsmerkmal zwischen Bogenentladung und Glimmentladung im Allgemeinen nicht vorhanden ist. Im zweiten Theile werden Versuche angeführt, welche zeigen, daſs glühende Metalldämpfe unvergleichlich besser leiten als Stickstoff, Wasserstoff oder Luft, und aus welchen gefolgert wird, daſs stets heiſse Metalldämpfe die Leitung übernehmen, wenn bei einer Gasentladung der Widerstand des Gases klein ist.

A. Schuster (3) bespricht in einer Abhandlung über die *Entladung der Elektricität durch Gase* verschiedene Einwürfe, welche von dem Standpunkte anderer Forscher gegen Seine Erklärung des Ursprungs der Kathodenstrahlen (4) gemacht werden können. Die Anschauungen von Goldstein (5) und Hertz (6) werden ausführlicher besprochen.

A. Naccari und G. Guglielmo (7) haben Ihre Untersuchungen über die *Erwärmung der Elektroden in stark ver-*

(1) JB. f. 1883, 195. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 31; Phil. Mag. [5] **20**, 305. — (3) Ann. Phys. [2] **24**, 74. — (4) JB. f. 1884, 258. — (5) JB. f. 1884, 256. — (6) JB. f. 1883, 194. — (7) Ann. Phys. Beibl. **9**, 541, 751.

dünnter Luft fortgesetzt (1). Als Endresultate Ihrer Versuche mit dem Inductorium ergeben sich folgende Sätze, die mit den von E. Wiedemann (2) unter Anwendung der Influensmaschine gefundenen übereinstimmen, soweit sie dieselben Erscheinungen betreffen. 1) Die Erwärmung der Kathode sinkt langsam mit abnehmendem Druck bis zu etwa 9 mm Quecksilberdruck und wächst dann schnell. Die Erwärmung der Anode sinkt continuirlich mit abnehmendem Druck, wenn die Strahlung der Kathode eliminirt wird. Bei sehr kleinem Druck und kleinen Abständen der Elektroden erwärmt sich indessen die Anode stärker als die Kathode. — 2) Die Erwärmung für die Einheit der Stromintensität wächst ein wenig mit der Intensität; um so mehr, je kleiner die Oberfläche der Elektrode oder die Stromdichte ist. — 3) Die Erwärmungen sind nahe constant bei verschiedenem Abstand der Elektroden. Mit abnehmender activer Oberfläche nimmt die Erwärmung zu, aber weniger schnell. — 4) Bei abnehmendem Krümmungsradius der Oberfläche der Elektroden nimmt die Erwärmung ab. — 5) Die Erwärmung scheint von der Natur des Metalls (*Eisen* und *Messing*) und Gases (*Luft* und *Leuchtgas*) unabhängig zu sein. Bei Anwendung des Inductoriums ändert sich die Erwärmung nicht mit der Länge einer zweiten Funkenstrecke.

Im Verfolg dieser Untersuchungen wandten Dieselben drei Elektroden an, welche in ein 1,7 cm weites T-Rohr eingefügt wurden, jede im Abstande von 4 cm vom Kreuzungspunkt des Rohres entfernt. Die Elektroden hatten cylindrische Form und dünne Wände und waren aufserhalb des Rohres mit Capillarröhrchen verbunden, in denen das Ansteigen von Alkohol beobachtet wurde. Die mittlere Elektrode war stets mit dem einen Pol des Inductoriums verbunden, von den Elektroden die eine oder die andere. Die Erwärmung der negativen Elektrode wuchs mit abnehmendem Druck, die der positiven Elektrode, welche der Strahlung von der Kathode entzogen war, zeigte sich sehr klein. Die Erwärmung der dritten Elektrode durch

(1) JB. f. 1884, 255. — (2) JB. f. 1883, 195.

Strahlung ist bei geringen Drucken nicht klein. Bei sehr geringem Druck erwärmte sich die Anode merklich, während die negative kalt blieb, wenn der Abstand der Elektroden auf 1 mm vermindert wurde, woraus folgt, daſs bei sehr niederem Druck die Erwärmung der negativen Elektrode ab, die der positiven zunimmt. — Die Erwärmung der negativen Elektrode nimmt bei stark wachsender Stromintensität schneller zu als diese, während die Erwärmung der positiven nahezu constant bleibt. — Bei Anwendung der Influenzmaschine statt des Inductoriums ergaben sich analoge Resultate, nur waren die Erwärmungen etwas kleiner.

E. Edlund (1) theilte im Verfolg früherer Arbeiten (2), welche den leeren Raum als einen guten Leiter erweisen sollten, einige neue Experimente über den *Durchgang der Elektricität* durch verdünnte *Gase* mit, von welchen wir eins hervorheben. Eine Geiſsler'sche Röhre von cylindrischer Form wird an dem einen Ende von Platindraht-Elektroden durchsetzt, welche senkrecht zur Axe der Röhre stehen. An zwei Stellen ist der Röhrenmantel von einem Ring von Zinnfolie umgeben. Als Stromquelle diente ein Ruhmkorff'scher Apparat, dessen Inductionsrolle abwechselnd mit den Platinelektroden und den Ringbelegen verbunden wurden. Es zeigte sich, daſs die zwischen ersteren überspringenden Funken heller und glänzender wurden, wenn die Röhre allmählich ausgepumpt wurde. Nachdem aber eine gröſste Helligkeit der Funken erreicht war, nahm dieselbe mit weiterer Verdünnung wieder ab, und von da ab zeigte sich ein Aufleuchten der Röhre, verursacht durch die Induction der Ringbelege. Dies inducirte Licht zwischen den Ringen nimmt an Intensität zu, wenn immer mehr Luft ausgepumpt wird, während das Ueberspringen der Funken zwischen den Elektroden immer seltener wird. Aus der letzteren Erscheinung muſs gefolgert werden, daſs die Bewegung der Elektricität bei starker Verdünnung gehindert wird; aus dem Verhalten des inducirten Lichtes dagegen schlieſst Edlund, daſs der eigentliche Widerstand des Gases abnimmt und daſs

(1) Phil. Mag. [5] **19**, 125. — (2) JB. f. 1881, 98; f. 1882, 154; f. 1884, 255.

folglich das Hindernifs in einer elektromotorischen Gegenkraft bei dem Uebergang der Elektricität von den Elektroden in das Gas bestehen mufs. — Einen anderen Beweis für die leichte Beweglichkeit der Elektricität in einem stark evacuirten Raum findet Edlund in der Thatsache, dafs durch Reiben die möglichst leergepumpte Röhre zum Leuchten gebracht kann, während sich bei starkem Gasdruck in der Röhre kein Licht zeigt.

A. M. Worthington (1) macht gegen Edlund's Theorie (oben), dafs das *Vacuum* ein guter Leiter der *Elektricität* sei, die Beobachtung geltend, dafs eine in einer evacuirten Röhre aufgehängte Platinkugel gerade so durch einen elektrischen Körper angezogen wird, als befände sie sich in einem isolirenden diëlektrischen Fluidum.

Th. Homén (2) theilte in einer Abhandlung über den *elektrischen Leitungswiderstand der verdünnten Luft* Versuche mit, welche zu dem Zwecke angestellt wurden, den von Edlund (oben) nachgewiesenen Uebergangswiderstand an den Elektroden von dem eigentlichen Leitungswiderstande getrennt zu messen. An einer beiderseits offenen cylindrischen Glasröhre wurden passende Verschlüsse angebracht, durch welche Glasröhren mit bis auf ihre Enden isolirten eingekitteten Platindrähten gingen. Auf diese Weise wurde eine Entladungsröhre hergestellt, in welcher die Elektrodenabstände verändert werden konnten. Als Stromquelle diente ein Ruhmkorff'scher Apparat. Die Messung der Stromstärke mittelst eines von Edlund construirten Galvanometers führte zunächst zur Gewinnung von Curven, welche für verschiedene Drucke die *Stromstärke* als Function des Elektrodenabstandes darstellen. Eine Vergleichung dieser Curven unter einander lieferte dann Reihen von Elektrodenabständen und zugehörigen Drucken, für welche der durchgehende Strom gleiche Intensität besafs. Unter der Voraussetzung, dafs der Uebergangswiderstand von der Entfernung der Elektroden unabhängig, der eigentliche Leitungswiderstand aber demselben

(1) Phil. Mag. [5] **19**, 218. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 55.

proportional sei, liefs sich dann, da gleichen Stromstärken gleiche Gesammtwiderstände entsprechen, die Gröfse des eigentlichen Widerstandes berechnen, wenn der Widerstand einer Luftsäule unter einem bestimmten Druck und bei einem bestimmten Elektrodenabstande gleich Eins gesetzt wurde. Bei der Durchführung der angedeuteten Bestimmungen zeigte sich nun, dafs der eigentliche Leitungswiderstand der Luft bei Drucken zwischen 5,3 und 300 mm stetig mit zunehmendem Drucke wächst, und zwar proportional oder nahezu proportional mit demselben. Bei niedrigeren Druckgraden als 5 mm ist der Widerstand der Luft im Verhältnifs zu dem grofsen Uebergangswiderstande an den Elektroden zu klein, um gemessen zu werden. Hiernach braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dafs die elektromotorische Gegenkraft an den Elektroden sehr schnell mit der Verdünnung wächst. — Ein Versuch mit Röhren verschiedener Weite zeigte, dafs der Leitungswiderstand nahezu unabhängig von dem Querschnitt der Luftsäule ist.

V. von Lang (1) benutzte zwei elektrische Bogenlampen in einem Stromkreise mit 58 Bunsen'schen Elementen, um die *elektromotorische Kraft des galvanischen Lichtbogens* zu bestimmen. Auf die Methode der Untersuchung können wir nicht näher eingehen; das Resultat ergab 39 Volt.

E. Edlund (2) macht darauf aufmerksam, dafs der von Ihm beobachtete *Uebergangswiderstand in dem galvanischen Lichtbogen*, wie aus den Angaben verschiedener elektrotechnischer Beobachter und aus eigenen Beobachtungen hervorgeht, einer elektromotorischen Kraft von etwa 38,66 Volt als Mittel aus den Bestimmungen dreier Beobachter entsprechen. Da nun V. von Lang (oben) nachgewiesen hat, dafs der galvanische Lichtbogen eine elektromotorische Gegenkraft von 39 Volt enthält, so folgt, „dafs ein sogenannter Uebergangswiderstand in dem Lichtbogen nicht existirt und dafs folglich die ganze Verminderung der Stromstärke, die durch Einführung des Lichtbogens

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **91**, 844; Ann. Phys. [2] **26**, 145. — (2) Ann. Phys. [2] **26**, 518.

entsteht, durch den (der Länge proportionalen Leitungs-)Widerstand des Lichtbogens und die in demselben enthaltene elektromotorische Gegenkraft verursacht wird".

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

W. Siemens' Beiträge zur *Theorie des Magnetismus* (1) sind bereits im vorigen JB. besprochen worden (2).

R. H. M. Bosanquet (3) bestimmte die Abnahme, welche das *Moment eines permanenten Magneten* mit der Zeit erfährt und fand, dafs dasselbe nach 7 Monaten auf $^{11}/_{12}$ des ursprünglichen Werthes gesunken war. Gleichzeitig berechnete Derselbe den Werth der *Horizontalcomponente des Erdmagnetismus* für Oxford im Jahre 1884 zu 0,18038 im Mittel.

J. B. Baille (4) beschrieb eine Methode, *magnetische Momente* durch Beobachtung der Dämpfung schwingender Magnete zu bestimmen. Die Abhandlung ist wegen ihres theoretischen Inhaltes zur Besprechung ungeeignet.

Die Abhandlung von S. T. Preston (5) über einige *elektromagnetische Versuche* von Faraday und Plücker u. s. w. ist wegen des vorzugsweisen theoretischen Inhalts für unsere Berichterstattung ungeeignet.

R. H. M. Bosanquet (6) hat eine Reihe von Beobachtungen über den *Elektromagnetismus von Ringen* aus verschiedenen *Stahl-* und *Eisen*sorten angestellt, besonders über die magnetische Permeabilität derselben. Die Ringe wurden durch einen Strom, der durch eine herumgewundene Spirale ging, magnetisirt und die Gröfse der Magnetisirung aus der Beobachtung von Induc-

(1) Ann. Phys. [2] **24**, 93; Phil. Mag. [5] **19**, 237. — (2) JB. f. 1884, 275. — (3) Phil. Mag. [5] **19**, 57. — (4) Ann. chim. phys. [6] **5**, 289. — (5) Phil. Mag. [5] **19**, 131, 215. — (6) Phil. Mag. [5] **19**, 73, 333; **20**, 318.

tionsströmen in besonderen sie umgebenden Spiralen bestimmt. Bezüglich der Details der Resultate müssen wir auf die Abhandlungen verweisen. — Bei Gelegenheit dieser Veröffentlichungen theilte Bosanquet eine neue Theorie des *Magnetismus* mit, welche sich auf die Anschauung gründet, dafs die *Moleküle* nur in einer bestimmten Richtung von den Magnetkraftlinien durchdrungen werden können. Wenn die Moleküle im unmagnetisirten *Eisen* nach allen Richtungen geordnet sind, so ist die Anzahl derjenigen Moleküle, welche für Kraftlinien einer bestimmten Richtung durchdringbar sind, sehr klein, weshalb einer geringen magnetisirenden Kraft nur eine geringe Durchdringung und Permeabilität entspricht. Berühren die Axen der Moleküle sich nicht, so gehen die Kraftlinien durch den Zwischenraum, wie durch einen gewöhnlichen Raum, von dem vorausgesetzt wird, dafs er den Kraftlinien einen sehr grofsen Widerstand entgegensetzt, im Vergleich zu dem Widerstand der magnetischen Moleküle. Bei wachsender magnetisirender Kraft werden die Moleküle, welche die Richtung der Kraftlinien noch nicht haben, durch Kräftepaare gedreht. Eine mathematische Betrachtung dieser Drehung führt Bosanquet sodann zu einer dem Ohm'schen Gesetz entsprechenden Formel für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Länge der magnetischen Substanz.

S. Bidwell (1) hat die schon von Joule beobachtete Thatsache, dafs eine *Verlängerung eines Eisenstabes durch Magnetisirung* hervorgebracht wird, einer erneuten Untersuchung unter Anwendung grofser magnetisirender Kräfte unterzogen. Der weiche Eisenstab befand sich in der Mitte einer langen Drahtspirale und war mit einem Spiegel versehen, dessen Lagenänderung mit Hülfe von Fernrohr und Scala beobachtet wurde. Mit steigender magnetisirender Kraft nahm die Länge des Stabes zunächst zu, bis er gesättigt war; dann aber erreichte seine Länge ein Maximum und es trat eine Verkürzung ein, wenn der magnetisirende Strom weiter verstärkt wurde. Bei den

(1) Chem. News **51**, 261 (Ausz.); Lond. R. Soc. Proc. **38**, 265.

höchsten angewendeten magnetisirenden Kräften betrug diese Verkürzung das doppelte der anfänglichen Verlängerung. — Stahlstäbe zeigen ein ähnliches Verhalten, doch ist der kritische Punkt von der Härte abhängig. — Experimente mit *Nickelstäben* führten zu dem schon von Barrett (1) erwähnten Ergebnifs, dafs sie sich überhaupt mit steigender magnetisirender Kraft verkürzen.

C. G. Knott (2) untersuchte die *Uebereinanderlagerung* von circularen und longitudinalen *Magnetisirungen* bei Drähten von *Eisen* und *Nickel*. Ein Eisendraht wurde in einer mit einer 43,3 cm langen Spirale umwundenen Glasröhre aufgehängt und durch Gewichte belastet. Durch die Spirale und den Draht selbst wurden Ströme geleitet und die durch die Magnetisirung hervorgebrachte Torsion des Drahtes mittelst Spiegelablesung bestimmt. Der eine Strom wurde stets constant erhalten, der andere verändert; nach der Einstellung wurde der eine Strom umgekehrt und die Summe der Ablenkungen nach beiden Seiten genommen. Blieb dabei der Strom, welcher durch den Eisendraht ging, constant, so erreichte die Torsion des Drahtes ein Maximum, wenn der Strom der Spirale verstärkt wurde; im umgekehrten Falle zeigte sich ein solches nicht. Die Richtung der Torsion ist die von G. Wiedemann (3) angegebene. Bei *Nickel* ist die Richtung der Torsion die entgegengesetzte wie beim Eisen.

Ch. Claverie (4) beobachtete bei der *Magnetisirung von Stahlnadeln durch die Entladung von Condensatoren*, dafs dieselben nach der Abätzung mit Salzsäure in verschiedenen Tiefen verschiedene Richtung des Magnetismus zeigen, was Er durch die Annahme erklärt, dafs durch die allmählich schwächer werdenden Oscillationen bei der Entladung immer weniger tief ins Innere eindringende Magnetisirungen erregt werden.

C. A. Perkins (5) hat die Veränderlichkeit der *magneti-*

(1) JB. f. 1874, 145; f. 1883, 230. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 458. — (3) Wiedemann, Galvanismus II, **1**, 549. — (4) Compt. rend. **101**, 947. — (5) Sill. Am. J. [3] **30**, 218.

schen Permeabilität des Nickels bei verschiedenen Temperaturen an Ringen von käuflichem Nickel untersucht.

W. C. Röntgen (1) hat Versuche über die *elektromagnetische Wirkung der dielektrischen Polarisation* angestellt. Eine horizontale mit schneller Rotationsgeschwindigkeit drehbare Ebonitscheibe wurde zwischen zwei festliegenden Glasplatten, von denen die untere durchbohrt und auf der oberen Seite mit zwei Halbkreisen von Stanniol belegt, die obere vollständig mit Stanniol überzogen war, rotirt. Die Halbkreise der unteren Scheibe wurden durch Verbindung mit den inneren Belegen je einer großen Leydener Flasche entgegengesetzt elektrisirt, die obere Scheibe war zur Erde abgeleitet. Dann mußte durch die Rotation eine dielektrische Verschiebung auf der Ebonitplatte entstehen, welche an der Stelle, wo der zwischen halbkreisförmigen Stanniolbelegungen befindliche Ausschnitt lag, ihr Zeichen wechselte und in den beiden Hälften der Ebonitscheibe in entgegengesetzter Richtung verlief. Nach der Faraday-Maxwell'schen Theorie müssen diese Verschiebungen, wie continuirliche Ströme, elektromagnetische Wirkungen ausüben, was Röntgen mit Hülfe eines über der oberen Glasscheibe aufgehängten sehr empfindlichen astatischen Nadelpaares nachwies.

O. Tumlirz (2) hat im Anschluß an ähnliche Arbeiten von Plücker (3), Knoblauch und Tyndall (4) das *Verhalten des Bergkrystalls im magnetischen Felde* untersucht und denselben zunächst diamagnetisch gefunden. Bei Wiederholung der Versuche zeigte sich aber, daß die senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platte eine dauernde Polarität unter dem Einfluß des Magnetes angenommen hatte. Rechts- und linksdrehende Platten verhalten sich gleich.

G. Quincke (5) hat im Anschluß an frühere elektrische Untersuchungen (6) die *Druckkräfte* untersucht, *welche diamag-*

(1) Berl. Acad. Ber. 1885, 195; Phil. Mag. [5] **19**, 385. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 301. — (3) JB. f. 1847 u. 1848, 253 ff. — (4) JB. f. 1850, 224. — (5) Ann. Phys. [2] **24**, 347. — (6) JB. f. 1883, 191; f. 1884, 277.

netische Flüssigkeiten im magnetischen Felde zeigen, wenn sie zwischen die Polflächen eines starken Elektromagnets gebracht werden. Für diëlektrische Flüssigkeiten hatte Quincke gezeigt, dafs sie, wenn sie wie das Glas einer Leydener Flasche elektrisirt werden, eine Zugkraft parallel den Kraftlinien und eine Druckkraft von nahezu gleicher Gröfse senkrecht zu den Kraftlinien zeigen. Die gegenwärtige Untersuchung bezieht sich auf die Druck- und Zugkräfte, welche auftreten, wenn eine Flüssigkeitsschicht von den Endflächen eines starken Ruhmkorff'schen Magnetes in derselben Weise begrenzt wird wie die isolirende Schicht eines Condensators durch die Metallplatten. Die Druckkräfte wurden mit Hülfe einer Luftblase, welche sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit zwischen den Magnetpolen befand, und eines mit der Flüssigkeit in Verbindung stehenden Manometers bestimmt. Trat bei der Erregung des Magnetes ein Druck auf, so hatte derselbe eine Volumänderung der Luftblase zur Folge, welche durch das Manometer angezeigt wurde. Die Versuche bestätigten die theoretische Voraussetzung, dafs der magnetische Druck senkrecht zu den Kraftlinien dem Quadrat der magnetischen Kraft proportional ist und von einer Constanten abhängt, welche der Diëlektricitätsconstanten entspricht und deshalb *Dimagnetisirungsconstante* genannt wird. Diese Constante wurde für eine Reihe von Flüssigkeiten (meist *Salzlösungen*) bestimmt und ferner wurde für verschiedene Salze von ähnlicher chemischer Zusammensetzung aus den magnetischen Druckkräften in absolutem Mafse die Gröfse berechnet, welche G. Wiedemann (1) *Atommagnetismus der Metalle* genannt hat. Bezüglich der Dimagnetisirungsconstanten ist es auffällig, dafs dieselben bei allen untersuchten Flüssigkeiten sehr wenig von Eins (die Constante der Luft dient als Einheit) verschieden sind, während die Diëlektricitätsconstanten zwischen 4,8 und 1 gefunden wurden. *Eisenchlorid* in Methylalkohol hat die gröfste Constante (1,001022), *Quecksilber* die kleinste (0,999967).

(1) JB. f. 1865, 97.

Optisch-chemische Untersuchungen.

G. J. Burch (1) hat beobachtet, dafs das mittelst einer Linse auf eine Kerze concentrirte Sonnenlicht von dieser reflectirt wird und im Verfolg dieser Beobachtung die *Reflexion des Lichtes an Flammen* eingehender untersucht.

J. Carpentier (2) schlägt vor, *zur Bestimmung und Classificirung der Farben* die Thatsache zu benutzen, dafs eine Farbe durch die Intensitäten, mit welchen sie drei beliebig zu wählende einfache Spectralstrahlen reflectirt, vollkommen definirt ist.

Ch. V. Zenger (3) hat, um eine genaue Bestimmung der deutlichen Sehweite anormaler *Augen* zu ermöglichen, ein *Optometer* construirt, dessen Linse aus einem senkrecht zur optischen Axe geschnittenen *Kalkspath* geschliffen ist, so dafs dieselbe zwei Brennpunkte besitzt und zwei Werthe für die Sehweite liefert, welche sich ungefähr wie 1,65 : 1,48 verhalten.

J. Trowbridge (4) findet den Vorschlag der Pariser Conferenz, die Lichtmenge, welche die Flächeneinheit des erstarrenden Platins ausstrahlt, als *Einheit der Lichtintensität* zu wählen (5), nicht rationell, da die zu adoptirende Lichteinheit mit dem System der absoluten Mafse in Verbindung stehen müsse. Deshalb stellte Er erneute Versuche an, um den Vorschlag Draper's (1847) practisch verwerthbar zu machen und die Lichtemission eines *Platin*streifens oder -drahtes, welcher von einem elektrischen Strom bekannter Stärke glühend gemacht wird, zur Basis zu nehmen. Um die Schwierigkeiten der Draper'schen Anordnung zu vermeiden, brachte Er zunächst eine kleine Schleife von sehr feinem Platindraht in die Mitte des Kohlenfadens einer Edison'schen Lampe und mafs gleichzeitig den Widerstand desselben mit der Wheatstone'schen Brücke und die Helligkeit der Lampe mittelst eines Photometers.

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 422. — (2) Compt. rend. **100**, 808. — (3) Compt. rend. **101**, 1003. — (4) Sill. Am. J. [3] **30**, 128. — (5) JB. f. 1884, 280 f.

Da auch diese Methode gewisse Schwierigkeiten mit sich bringt, untersuchte Trowbridge schliefslich die Wärmestrahlung eines glühend gemachten Platinstreifens mittelst einer Thermosäule, welche zwischen demselben und einem Gefäfs mit siedendem Wasser so lange verschoben wurde, bis die Galvanometernadel auf Null stand. Er glaubt, dafs sich diese Methode practisch verwerthen lasse, da die galvanometrischen Angaben viel empfindlicher sind als die photometrischen.

A. Crova (1) stellte Untersuchungen über den *Gebrauch diffundirender Schirme* bei *photometrischen* Messungen an und erörtert die verschiedenen Methoden, diffuses *Licht* zu erzeugen, sowie die Abhängigkeit der Helligkeit des diffundirten Lichtes von dem Austrittswinkel.

W. J. Dibdin (2) hat *photometrische Messungen* an den Flammen von Lampen angestellt, besonders an solchen, welche als *Normalflammen* vorgeschlagen wurden. Die Abhandlung hat wesentlich technisches Interesse.

A. Crova (3) gab ein Verfahren an, das Foucault'sche Photometer zur *Vergleichung von Lichtintensitäten* bei Verschiedenheit der Farben zu benutzen.

S. P. Langley (4) hat photometrische Untersuchungen über den *Durchgang des Lichts durch Drahtnetze* angestellt, wie solche in der Astronomie benutzt werden, um bei Meridianbeobachtungen die scheinbare Helligkeit von Sternen zu verringern. Er fand, dafs die Durchlässigkeit der Schirme, wenn sie vor dem Fernrohrobjectiv stehen, durch Diffraction bedeutend unter den theoretisch zu erwartenden Werth herabsinkt.

E. Lommel (5) beschrieb ein *Ocular*, welches zur Bestimmung der Brennweite von Linsen zweckmäfsige Anwendung findet und auch zur Ermittelung von *Brechungs*verhältnissen gute Dienste leistet, wenn man es bei dem Fernrohr eines Spectrometers anwendet.

(1) Ann. chim. phys. [6] **6**, 342. — (2) Chem. Soc. Ind. J. **4**, 250. — (3) Ann. chim. phys. [6] **6**, 528. — (4) Sill. Am. J. [3] **30**, 210. — (5) Ann. Phys. Beibl. **9**, 667.

Die Abhandlung von J. Dechant (1) über den Gang der Lichtstrahlen durch mit Flüssigkeit gefüllte Glasröhren und die Bestimmung von *Brechungsindices concentrirter Gase* ist auch in den Berichten der Wiener Akademie erschienen (2).

C. Christiansen (3) knüpft an eine Beobachtung Brewster's, daſs ein dünngeschliffenes Plättchen *Tabascheer* im Wasser vollkommen durchsichtig wird, woraus zu schlieſsen ist, daſs der *Brechungsindex* desselben gleich dem des Wassers ist, eine Untersuchung über das ähnliche Verhalten von *Kienruſs* und von *Hydrophan*. — In einer früheren Arbeit (4) hatte Christiansen gezeigt, daſs sehr feine Pulver das *Lichtbrechungsvermögen einer Flüssigkeit* etwas verändern, wenn beide nahezu dasselbe Brechungsverhältniſs haben. Ist das Volumen des Pulvers v_1, das der Flüssigkeit v_2, und sind die entsprechenden Brechungsindices n_1 und n_2, so wird, wenn N der Index der Mischung ist: $(v_1 + v_2) N = v_1 n_1 + v_2 n_2$. Aendert man die Zusammensetzung der Flüssigkeit, so ist analog $(v_1 + v_2) N' = v_1 n_1 + v_2 n_2'$. Da sich aus diesen beiden Gleichungen n_1 berechnen läſst, so hat man eine bequeme Methode, das *Brechungsverhältniſs eines Pulvers* zu finden. Als Flüssigkeit diente eine passende Mischung von *Benzol* und *Schwefelkohlenstoff*, in welcher zur Probe die Brechung von *Glas* und von *Chlornatrium* bestimmt wurde. Das Resultat sprach für die Anwendbarkeit der Methode.

F. Vogel (5) untersuchte, wie sich die *Lichtbrechung in Glas und Kalkspath* mit der *Temperatur* ändert. Aus älteren Untersuchungen (6) war bekannt, daſs bei beiden Substanzen der Brechungsindex mit steigender Temperatur zunimmt, während er bei anderen Körpern abnimmt. Vogel untersuchte nun bei verschiedenen und höheren Temperaturen, wie die Aenderung vor sich geht. Für weiſses Glas sowohl als für schweres Flintglas ist dieselbe nicht der Temperaturänderung proportional,

(1) JB. f. 1884, 285. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 539. — (3) Ann. Phys. [2] **24**, 439. — (4) JB. f. 1884, 282. — (5) Ann. Phys. [2] **25**, 87. — (6) JB. f. 1871, 149 (Stefan).

sondern man mufs der Gleichung, welche den Zusammenhang der Indices bei verschiedenen Temperaturen darstellt, ein positives quadratisches Glied hinzufügen. Beim Kalkspath fand sich, dafs die Brechungsindices des ordentlichen und des aufserordentlichen Strahles sich im ganzen Spectrum proportional der Temperaturerhöhung einander nähern, dafs also die Doppelbrechung der Temperaturerhöhung proportional abnimmt.

G. W. A. Kahlbaum (1) berichtigte eine frühere Mittheilung (2) über die *Brechungsindices der drei Acrylsäure-Methylester*. Dieselben sind bei 20° :

	H_α	Na	H_β
Acrylsäure-Methyläther:	1,3959	1,3984	1,4045
Flüssiger Polymerer :	1,4575	1,4600	1,4661
Fester Polymerer :	1,4700	1,4725	1,4786.

E. Mach und J. Arbes (3) geben Methoden an, die *totale Reflexion und anormale Dispersion* objectiv zu demonstriren.

S. P. Langley (4) bestimmte die *Refractionsindices von Steinsalz* für zahlreiche Linien des Sonnenspectrums mit Hülfe von äufserst vollkommenen Prismen. Dieselben waren von amerikanischen Optikern geschliffen und so rein, dafs die Nickellinie zwischen den D-Linien des Natriums wahrgenommen werden konnte. Für die Linie M (Wellenlänge 0,3727, die kleinste, welche gemessen wurde) ergab sich der Brechungsindex 1,57486, für D_1 ($\lambda = 0{,}5789$) 1,54418, für D_2 ($\lambda = 0{,}5895$) 1,54414, für Ω ($\lambda = 1{,}32$) 1,5268 bei der Temperatur 24°.

Ch. Soret (5) hat die Untersuchungen über die *Refraction und Dispersion krystallisirter Alaune*, über welche wir früher berichtet haben (6), fortgesetzt und abgeschlossen. Es ist unmöglich, über das umfangreiche Material, welches sich auch auf die Dichte und das Molekularvolumen der Alaune erstreckt, eine kurze Uebersicht zu geben.

(1) Ber. 1885, 2108. — (2) JB. f. 1880, 773 f. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 416. — (4) Sill. Am. J. [3] **30**, 477. — (5) Arch. ph. nat. [3] **13**, 5. — (6) JB. f. 1884, 285.

Derselbe (1) theilte neue Messungen der *Brechungsexponenten krystallisirter Alaune* mit, und zwar chemisch reiner Krystalle von *Gallium-Kalium-*, *Gallium-Ammonium-*, *Gallium-Rubidium-*, *Cäsium-Chrom-*, *Rubidium-Indium-* und *Cäsium-Indium-*Alaun (2).

G. Wyrouboff (3) bestimmte mittelst Prismen, welche mit dünnen Glasplatten belegt wurden, die *Brechungsexponenten des Ammonium-Seignettesalzes* :

	α	β	γ
für Li-Roth :	1,4909	1,4942	1,4956
„ Na-Gelb :	1,4950	1,4980	1,4990
„ grünes Glas :	1,4974	1,5007	1,5016.

R. Brauns (4) hält nach einer Untersuchung der Ursachen, welche die *optischen Anomalien der Krystalle* bedingen, das Vorhandensein isomorpher Beimischungen für genügend, um eine der geometrischen Symmetrie der Krystalle nicht entsprechende, also anomale Brechung hervorzurufen. Zum Beweise liefs Derselbe Mischungen von *Chlornatrium* und *Bromkalium* von verschiedenen *Alaunen*, sowie von den *Hyposulfaten* des *Blei's*, *Strontiums* und *Calciums* krystallisiren. Die Versuche mit Alaunkrystallen führten gleichzeitig zu einer Erklärung der optischen Eigenschaften des *Granats*. Es ist anzunehmen, dafs auch bei diesem die optischen Anomalien durch die beim Zustandekommen der isomorphen Mischung auftretenden Verhältnisse bedingt werden. Wie übrigens die Doppelbrechung in den Mischkrystallen isotroper Componenten entsteht, bleibt durch die Versuche von Brauns unerklärt.

G. Wyrouboff (5) fragt gegenüber der oben besprochenen Untersuchung von Brauns, ob denn wirklich optische Anomalien niemals in Krystallen, welche von jeder Beimischung frei sind, vorkommen? (Das ist wohl nicht behauptet worden. *A. E.*) Des Weiteren führt Wyrouboff aus, dafs *Bleihyposulfat* nur

(1) Compt. rend. **101**, 156. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 285. — (3) Zeitschr. Kryst. **11**, 201 (Ausz.). — (4) Jahrb. Min. 1885, **1**, 96. — (5) Bull. soc. minéral. 1885.

scheinbar hexagonal krystallisirt; die Grundform desselben wird als übereinstimmend mit derjenigen des Baryumhyposulfats als klinorhombisch angenommen.

Derselbe (1) fand bei einer Untersuchung über das *optische Verhalten des Strychninsulfates*, dafs dickere Platten dieses Salzes zwar ähnliche Erscheinungen zeigen wie circularpolarisirende Krystalle, dafs aber das Kreuz niemals ungestört ist und auch im monochromatischen Licht keine vollkommene Auslöschung erfolgt. Dies Verhalten der Krystalle wird aus der zusammengesetzten Structur derselben erklärt, deren Discussion wir nicht in's Einzelne folgen können. Als Grundformen der Krystalle werden zweiaxige Lamellen betrachtet, welche sich sectorartig in den tafelförmigen Exemplaren nebeneinander gelagert finden.

Derselbe (2) beobachtete ferner, dafs aus concentrirten Lösungen von *unterschwefelsaurem Blei* anfangs dünne Täfelchen auskrystallisiren, welche vollkommen homogen und optisch einaxig erscheinen, dafs aber später 2 bis 3 mm dicke, grofse tafelförmige Krystalle erscheinen, welche sich ähnlich wie diejenigen des Strychninsulfates verhalten und wie diese aus der Superposition zweiaxiger Lamellen erklärt werden sollen.

J. H. Gladstone (3) giebt in einem Aufsatz über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über die *Refractionsäquivalente* einen kurzen Bericht über den Fortschritt der diesbezüglichen Untersuchungen in den letzten Jahren.

R. Nasini (4) hat eine kritische Abhandlung über die Brauchbarkeit der von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen *Dispersionsformeln* und der Formeln für die *Refractionsconstanten* veröffentlicht. Er zeigt, dafs die verschiedenen vorgeschlagenen Ausdrücke sehr verschiedene Werthe für den Brechungsindex des Strahles von unendlicher Wellenlänge ergeben und dafs in jedem Falle der Ausdruck Lommel's (5)

(1) Zeitschr. Kryst. **11**, 201 (Ausz.). — (2) Zeitschr. Kryst. **11**, 204 (Ausz.). — (3) Sill. Am. J. [3] **29**, 55. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 322. — (5) JB. f. 1879, 152; vgl. auch JB. f. 1882, 168; f. 1884, 298.

dem von Cauchy vorzuziehen ist. Der Nachweis hierfür wird an Körpern mit starker Dispersion, wie die *Benzol-*, *Anilin-* und *Naphtalinderivate*, geführt. Die weitere Kritik betrifft die Anwendung der Constanten A (1), welche nach Nasini schon deshalb nicht benutzt werden sollte, weil sie sehr verschiedene Werthe annimmt, je nachdem man die Versuche berechnet. So erhält man für die *Methylsalicylsäure*, wenn man einen gewissen Werth von A zu Grunde legt, eine Molekularrefraction 64,57, mit einem anderen Werthe 62,67 (Differenz 1,90); bei Anilin hat man eine Differenz 1,70. Jedenfalls ist den bei Zugrundelegung von A gefundenen Relationen kein höherer Werth beizumessen, als den für andere Indices berechneten. Auch bemerkt Nasini, dafs die Extrapolation auf das Unendliche sehr willkürlich ist, da man immer nur in einem kleinen Theile des Spectrums Beobachtungen anstellen kann. — Schliefslich werden die Ausdrücke für die Refractionsconstante, nämlich $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$, einer kritischen Besprechung unterzogen und wird zunächst darauf aufmerksam gemacht, dafs beide Ausdrücke im Allgemeinen verschiedene Resultate liefern.

Derselbe (2) hat Seine Untersuchungen über die *Atomrefraction des Schwefels* fortgesetzt (3). Er hatte dieselbe bei der Berechnung aus den anorganischen Schwefelverbindungen bedeutend kleiner gefunden, als wenn organische Sulfide, Mercaptan und Schwefelkohlenstoff zum Ausgangspunkte dienten. Die vorliegende Untersuchung bezieht sich zunächst auf die Frage, ob diese Verschiedenheit durch eine verschiedene *Werthigkeit* des Schwefels bedingt werde. Es ergab sich, dafs im *Triäthylsulfinjodid*, also in einer Verbindung vom Typus SX_4 die Atomrefraction ungefähr 20 ist, während sich aus dem Schwefelkohlenstoff nur 16,05 berechnet; deshalb schliefst Nasini, dafs die veränderliche Atomrefraction nicht durch die Art

(1) JB. f. 1884, 288. — (2) Ber. (Ausz.) 1885, 254; Ann. Phys. Beibl. **9**, 324. — (3) JB. f. 1882, 172; f. 1883, 238.

der Bindung bestimmt wird. — Ferner wurde untersucht, ob die Veränderung durch die An- oder Abwesenheit von Kohlenstoff in der Verbindung bedingt wird. *Chlorthionyl* $SOCl_2$ gab aber, obwohl in dieser Verbindung kein Kohlenstoff enthalten und der Schwefel mit Sauerstoff verbunden ist, eine ebenso hohe Atomrefraction wie Mercaptan und die organischen Sulfide. Daſs nicht die Bindung an das Chlor oder das Alkoholradical die Atomrefraction erhöht, folgt aus früheren Untersuchungen. Woher die Veränderlichkeit rührt, läſst sich noch nicht bestimmen.

G. Gladstone (1) hat aus zahlreichen Beobachtungen älteren Datums, besonders derjenigen von Topsoe und Christiansen (2), über die Brechungsindices und specifischen Gewichte von *Fluorverbindungen* das *Refractionsäquivalent des Fluors* zu berechnen gesucht. Die erhaltenen Werthe variiren zwischen 0,015 und 0,044 (3).

J. H. Gladstone (4) berechnete die *Refractionsconstanten und Dispersionsäquivalente der Alaune* aus den von Ch. Soret (5) gegebenen Tabellen, welche die Brechungsindices der krystallisirten Alaune angeben, und verglich die erhaltenen Resultate mit Beobachtungen von Topsoë und Christiansen (6), welche an Lösungen angestellt wurden. Die nachfolgenden Tabellen I und II (in denen C und G die Linien C und G des Sonnenspectrums bedeuten) zeigen zunächst, daſs das specifische Brechungsvermögen eines Körpers durch die Auflösung nicht merklich geändert wird.

(1) Phil. Mag. [5] **20**, 481. — (2) JB. f. 1873, 138. — (3) Vgl. JB. f. 1869, 172 (Gladstone). — (4) Phil. Mag. [5] **20**, 162. — (5) JB. f. 1884, 285. — (6) JB. f. 1873, 138.

Tabelle I. Zahlen von Soret.

Alaune	Spec. Gewicht	μ_A	μ_G	$\frac{\mu_A-1}{d}$	$\frac{\mu_G-\mu_A}{d}$	$P\frac{\mu_A-1}{d}$
Ammonium-Aluminium	1,631	1,4542	1,4692	0,2784	0,0093	252,23
Natrium- "	1,667	1,4342	1,4480	0,2604	0,0083	238,52
Methylamin- "	1,568	1,4496	1,4636	0,2867	0,0090	267,68
Kalium- "	1,735	1,4516	1,4661	0,2603	0,0083	246,81
Rubidium- "	1,852	1,4513	1,4662	0,2437	0,0080	253,69
Cäsium- "	1,961	1,4536	1,4682	0,2313	0,0074	262,31
Thallium- "	2,257	1,4914	1,5108	0,2177	0,0086	278,34
Ammonium-Chrom	1,719	1,4781	1,4959	0,2781	0,0104	265,94
Kalium- "	1,817	1,4754	1,4931	0,2616	0,0098	261,22
Rubidium- "	1,946	1,4756	1,4932	0,2444	0,0090	266,69
Cäsium- "	2,043	1,4753	1,4928	0,2326	0,0086	275,50
Thallium- "	2,386	1,5158	1,5381	0,2161	0,0092	286,90
Ammonium-Eisen	1,713	1,4783	1,4998	0,2792	0,0126	269,15
Kalium- "	1,806	1,4757	1,4960	0,2634	0,0112	265,03
Rubidium- "	1,916	1,4763	1,4970	0,2486	0,0108	273,21
Cäsium- "	2,061	1,4772	1,4984	0,2315	0,0103	275,95
Thallium- "	2,385	1,5155	1,5411	0,2161	0,0108	288,85
Rubidium-Indium	2,065	1,4740	1,4740	0,2221	0,0074	269,63
Rubidium-Gallium	1,962	1,4606	1,4758	0,2348	0,0077	264,43

Tabelle II. Zahlen von Topsoë und Christiansen.

Alaune	μ_A	μ_C	$\frac{\mu_A-1}{d}$	$P\frac{\mu_A-1}{d}$
Kalium-Eisen-Sulfat	1,4751	1,4783	0,2597	261,37
Ammonium-Eisen-Sulfat	1,4789	1,4821	0,2786	268,56
Kalium-Aluminium-Seleniat	1,4748	1,4773	0,2409	272,98

Ferner bestätigt die Tabelle III, dafs die Molekularrefraction einer Verbindung die Summe der Molekularrefractionen ihrer Componenten ist, wenn man das Refractionsäquivalent des Lösungsmittels in Rechnung zieht (Wasser = 5,926) :

Tabelle III.

Alaune	Refractionsäquivalente für den Strahl A		
	Berechnet	Soret	Topsoë und Christiansen
Ammonium-Aluminium . . .	252,0	252,2	
Natrium- „ . . .	239,3	238,5	
Methylamin- „ . . .	267,2	267,7	
Kalium- „ . . .	245,1	246,8	
Rubidium- „ . . .	254,0	253,7	
Cäsium- „ . . .	268,0	262,3	
Ammonium-Chrom	264,0	265,9	
Kalium- „	257,1	261,2	
Rubidium- „	266,0	266,7	
Cäsium- „	280,0	275,5	
Ammonium-Eisen	270,6	269,1	268,6
Kalium- „	263,7	265,0	261,4
Rubidium- „	272,6	273,2	
Cäsium- „	286,6	276,0	

In der Reihenfolge der Refractionsäquivalente ordnen sich die Metalle folgendermafsen : Natrium, Kalium, Ammonium, Rubidium, Methylamin, Cäsium und Thallium; die Differenzen in den einzelnen Reihen zwischen den Constanten zweier aufeinanderfolgenden Alaune sind indessen nicht gleich. — Gladstone berechnete die *Refractionsäquivalente von Indium und Gallium* zu ungefähr 17,4 resp. 14,8. — In einer vierten Tabelle sind die Dispersionsäquivalente $(P\frac{\mu_G - \mu_A}{d})$ zusammengestellt :

Tabelle IV. Dispersionsäquivalente.

Substanz	Aluminium	Chrom	Eisen	Indium	Gallium
Ammoniumsalz . .	8,40	9,91	12,11		
Natriumsalz . . .	7,65				
Methylaminsalz .	8,47				
Kaliumsalz . . .	7,92	9,73	11,31		
Rubidiumsalz . .	8,36	9,87	11,86	8,98	8,73
Cäsiumsalz . . .	8,44	10,15	12,28		
Thalliumsalz . .	10,98	12,13	14,45		

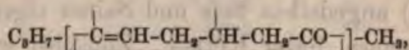
Es ergiebt sich hieraus : 1) Die Differenzen, welche der Ersetzung eines Metalles durch ein anderes entsprechen, sind rela-

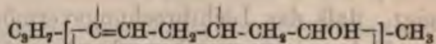
tiv viel gröfser als die Differenzen bei den Refractionsäquivalenten. 2) Die verschiedenen alkalischen Alaune haben dieselbe Reihenfolge und ihre Dispersionsäquivalente nahe proportionale Gröfsen in der Aluminium-, Chrom- und Eisenreihe. Die Metalle ordnen sich wie folgt : Thallium, (Methylamin), Cäsium, (Ammonium), Rubidium, Kalium, Natrium; dieselbe Reihenfolge ergiebt sich aus den Beobachtungen an Sulfaten, Nitraten, Chloriden und Acetaten. 3) Die anderen Metalle haben die Reihenfolge Chrom, Indium, Gallium, Aluminium.

J. Kanonnikoff (1) gab eine ausführliche Darstellung der weiteren Bearbeitung und Prüfung, welche Er, gegenüber Untersuchungen Gladstone's, Landolt's und Brühl's (2), dem *Einflufs des Aggregatzustandes auf das Lichtbrechungsvermögen* eines Körpers (3) angedeihen liefs und Seiner eigenen Beobachtungen über *Lösungen* fester Körper. Zunächst wird an vielen Beispielen gezeigt, dafs das Lichtbrechungsvermögen der Substanzen bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand keine Veränderung erleidet. Für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand lagen wenige Angaben vor, die jedoch die Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens darthun. Zu demselben Resultate führt die Vergleichung des für feste Körper bestimmten molekularen Refractionsvermögens mit der theoretisch aus den Refractionsäquivalenten berechneten Gröfse desselben. Auch für Lösungen fester Körper und Mischungen von *Flüssigkeiten* gilt die Unveränderlichkeit des Refractionsvermögens, wie durch zahlreiche Beispiele nachgewiesen wird. — Die umfangreichen, der Abhandlung beigegebenen Tabellen gestatten keinen Auszug. Wir begnügen uns daher, einige Schlüsse, welche Kanonnikoff aus denselben zieht, mitzutheilen. Die *Isomeren* im engeren Sinne, d. i. die *Metameren*, besitzen dasselbe Brechungsvermögen; der Unterschied beträgt höchstens 0,002 bis 0,003. Dagegen ist der Unterschied bei zwei Isomeren, von denen eine eine doppelte *Kohlenstoff*bindung enthält, 0,01 bis 0,02. Den-

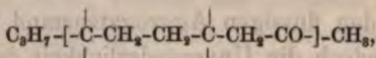
(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 321; **32**, 497. — (2) JB. f. 1881, 112 ff.; f. 1884, 289. — (3) JB. f. 1883, 238.

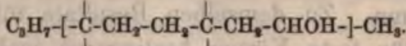
selben Unterschied findet man bei Verbindungen von analoger Structur, welche sich durch 2 H unterscheiden, wie die *Aldehyde* und *Alkohole*; demnach wäre eine doppelte Kohlenstoffbindung äquivalent dem Eintritt von zwei Wasserstoffatomen. — Aus den Gesetzen des Brechungsvermögens schliefst Kanonnikoff rückwärts auf die Structur der *Verbindungen*, deren Anordnung nicht zweifellos festgestellt ist. So läfst das Studium des specifischen Lichtbrechungsvermögens des *Menthols* und *Menthons*, des *Borneols* und *Camphers* Ihn den Schlufs ziehen, dafs diese Verbindungen keine doppelte Bindung enthalten und dafs eine geschlossene Gruppirung der Kohlenstoffatome derselben anzunehmen ist. Demgemäfs verändert Er die von Kekulé aufgestellten Formeln für den Campher und das Borneol :



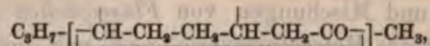


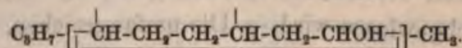
folgendermafsen :



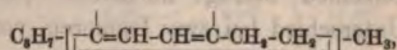


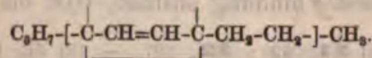
Die entsprechenden Formeln für das Menthon und das Menthol sind :





Auch die Formeln für die *Isoterpene*, weche nach den Brechungserscheinungen zwei Doppelbindungen enthalten müssen, und diejenige für die *Terpene* (mit einer Doppelbindung) werden geändert :





R. Nasini (1) suchte auf experimentellem Wege die Berechtigung der von Gladstone (2) aufgestellten Hypothese zur Erklärung der *erhöhten Atomrefraction des Kohlenstoffs* in gewissen Verbindungen darzuthun. Nach Gladstone soll eine anormale Zunahme der Atomrefraction eintreten, wenn die Valenzen eines Kohlenstoffatoms mit anderen Kohlenstoffatomen verbunden werden, welche schon eine höhere als die normale Atomrefraction besitzen, wie mit den doppelt gebundenen Atomen der Olefine und des Benzolkerns. In derselben Weise wie Brühl (3) der doppelten Bindung einen bestimmten Werth zuertheilt, ebenso Gladstone dem in der angedeuteten Weise gebundenen Kohlenstoff, weshalb die Refraction mit der Zahl derartiger Kohlenstoffatome proportional wachsen müſste. Dies wird jedoch durch die Versuche nicht bestätigt. Nasini kommt zu dem Resultat, daſs die Anschauung Gladstone's nur soweit von den Thatsachen bestätigt wird, als Vermehrung der Refraction und Dispersion eintritt, wenn eines oder mehrere derartig gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sind.

R. Nasini und O. Bernheimer (4) bestimmten die *Molekularrefraction für Verbindungen des Kohlenstoffs* mit vier und fünf Doppelbindungen, besonders mit Rücksicht auf die von Brühl (3) aufgestellten Regeln, nach denen für jede Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome die Molekularrefraction um 2,4 für H_α, um 2 für A wachsen soll. Die Resultate werden am besten aus der mitgetheilten Tabelle erkannt :

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 255; Ann. Phys. Beibl. **9**, 330. — (2) JB. f. 1884, 289. — (3) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180 f. — (4) Gazz. chim. ital. **15**, 59; Ann. Phys. Beibl. **9**, 326.

Ordnungs-Nummer	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Temp.	Spec. Gew. d^t_4	μ_α	μ_D	μ_β	μ_γ	$\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	$P.\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	R_α
1	Naphtalin	$C_{11}H_8$	128	98,4	0,96208	1,57456	1,58232	1,60310	—	0,5972	76,11	72,40
2	Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	156	16,4	1,01803	1,60765	1,61567	1,63722	—	0,5969	93,11	87,60
3	"	"	"	27,7	1,01058	1,60250	1,61052	1,62200	1,65117	0,5962	93,01	87,60
4	"	"	"	77,7	0,97411	1,57901	1,58656	1,60710	—	0,5944	92,73	87,60
5	Bromnaphtalin	$C_{10}H_7Br$	207	16,5	1,48875	1,65114	1,66011	1,68381	—	0,4374	90,54	85,43
6	"	"	"	28,1	1,47496	1,64602	1,65480	1,67840	—	0,4380	90,67	86,43
7	"	"	"	77,6	1,42572	1,62338	1,63192	1,65462	—	0,4372	90,50	86,43
8	α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	144	98,7	1,09539	1,61195	1,62064	1,64435	—	0,5587	80,45	75,20
9	Methyl-α-Naphtol	$C_{11}H_{10}O$	158	13,9	1,09636	1,61474	1,62322	1,64597	1,66763	0,3607	88,59	82,80
10	"	"	"	34,5	1,07931	1,60510	1,61341	1,63606	—	0,5606	88,57	82,80
11	"	"	"	77,7	1,04661	1,58508	1,59316	1,61487	—	0,5590	88,32	82,80
12	Propyl-α-Naphtol	$C_{13}H_{14}O$	186	18,4	1,04471	1,58540	1,59277	1,61301	—	0,5603	104,22	98,00
13	Naphtalinhexahydrür (A) . .	$C_{10}H_{14}$	134	16,4	0,94887	1,52215	1,52618	1,53648	1,54555	0,5503	73,74	73,00
14	" (B) . .	"	"	18,4	0,95807	1,52879	1,53311	1,54397	1,55340	0,5519	73,95	73,00
15	Dimethylnaphtalinhexahydrür	$C_{12}H_{18}$	162	19,8	0,92194	1,50547	1,50902	1,51790	—	0,5483	88,82	88,20
16	Styrol	C_8H_8	104	17	0,90595	1,53699	1,54344	1,56036	1,57588	0,5927	61,64	60,00
17	Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O$	134	24,8	1,04017	1,57311	1,57990	1,59603	1,61416	0,5510	73,83	70,40
18	"	"	"	36,1	1,03024	1,56767	1,57539	1,59193	—	0,5510	73,83	70,40
19	"	"	"	77,3	1,00027	1,54939	1,55566	1,57301	—	0,5492	73,59	70,40
20	Anethol	$C_{10}H_{12}O$	148	14,9	0,99132	1,55550	1,56259	1,58112	1,59817	0,5605	82,95	78,00
21	"	"	"	21,6	9,98556	1,55209	1,55913	1,57770	—	0,5602	82,91	78,00
22	"	"	"	34,4	0,97595	1,54692	1,55368	1,57180	1,58817	0,5604	82,94	78,00
23	"	"	"	77,3	0,94041	1,52526	1,53181	1,54921	—	0,5585	82,66	78,00
24	Anisol	C_7H_8O	108	21,8	0,98784	1,51020	1,51503	1,52746	1,53832	0,5165	55,78	55,40
25	Thymol	$C_{10}H_{14}O$	150	24,4	0,96895	1,51453	1,51893	1,53012	1,53998	0,5310	79,65	78,20
26	"	"	"	77,3	0,92838	1,49189	1,49600	1,50665	—	0,5298	79,17	78,20
27	Diamylen	$C_{10}H_{20}$	140	15,2	0,77753	1,43652	1,43910	1,44541	1,45067	0,5614	78,60	78,40

Ordnungs-Nummer	$\frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	$P.\frac{\mu_\alpha^2-1}{(\mu_\alpha^2+2)d}$	R'_α	$\frac{\mu_\beta-\mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\gamma-\mu_\alpha}{d}$	A	B	$\frac{A-1}{d}$	$P.\frac{A-1}{d}$	R_A	$\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	$P.\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$	R'_A
1	0,3432	43,93	42,02	0,0297	—	1,5395	1,4996	0,5608	71,78	68,92	0,3258	41,71	40,41
2	0,3395	52,96	51,14	0,0291	—	1,5714	1,5331	0,5613	87,56	83,30	0,3229	50,37	49,35
3	0,3397	52,99	51,14	0,0292	0,0482	1,5637	1,6376	0,5578	87,02	83,80	0,3217	50,18	49,35
4	0,3412	53,23	51,14	0,0288	—	1,5448	1,4668	0,5593	87,25	83,80	0,3244	50,62	49,35
5	0,2453	50,78	49,98	0,0219	—	1,6108	1,7256	0,4103	84,93	82,38	0,2331	48,25	48,12
6	0,2461	50,94	49,98	0,0219	—	1,6060	1,7784	0,4108	85,06	82,38	0,2378	48,40	48,12
7	0,2774	51,21	49,98	0,0219	—	1,5846	1,6566	0,4100	84,87	82,38	0,2349	48,62	48,12
8	0,3173	45,69	49,98	0,0296	—	1,5725	1,6911	0,5526	75,25	71,62	0,3006	43,29	41,97
9	0,3182	50,27	43,60	0,0285	0,0482	1,5721	1,7872	0,5218	82,44	79,06	0,3002	47,43	46,44
10	0,3191	50,42	48,16	0,0287	—	1,5661	1,6566	0,5245	82,87	79,06	0,3022	47,74	46,44
11	0,3202	50,59	48,16	0,0285	—	1,5489	1,5531	0,5245	82,82	79,06	0,3038	48,00	46,44
12	0,3210	59,06	55,20	0,0264	—	1,5513	1,4560	0,5277	98,15	93,95	0,3055	56,82	55,38
13	0,3215	43,08	42,92	0,0151	0,0246	1,5036	0,78769	0,5307	71,11	70,66	0,3118	41,79	41,76
14	0,3218	43,12	42,92	0,0158	0,0257	1,5092	0,83099	0,5314	71,22	70,66	0,3118	41,79	41,76
15	0,3220	52,16	52,04	0,0134	—	1,4902	0,65574	0,5317	86,14	85,54	0,3137	50,82	50,70
16	0,3447	35,85	35,28	0,0258	0,0429	1,5061	1,3050	0,5586	58,09	57,20	0,3280	34,11	33,96
17	0,3168	42,45	41,42	0,0220	0,0395	1,5407	1,3603	0,5198	69,65	67,35	0,3020	40,47	39,99
18	0,3174	42,53	41,42	0,0235	—	1,5382	1,2769	0,5224	70,00	67,35	0,3037	40,69	39,99
19	0,3182	42,63	41,42	0,0236	—	1,5208	1,2252	0,5206	69,77	67,35	0,3043	40,78	39,99
20	0,3241	47,97	45,98	0,0257	0,0429	1,5211	1,4660	0,5257	77,80	74,79	0,3072	45,46	44,46
21	0,3243	47,99	45,98	0,0259	—	1,5196	1,3805	0,5272	78,02	74,79	0,3082	45,63	44,46
22	0,3249	48,08	45,98	0,0255	0,0423	1,5141	1,3865	0,5267	77,97	74,79	0,3078	45,55	44,46
23	0,3260	48,25	45,98	0,0255	—	1,4958	1,2597	0,5272	78,02	53,05	0,3105	45,95	44,46
24	0,3029	32,71	32,60	0,0175	0,0285	1,4878	0,94799	0,4938	33,33	75,37	0,2915	31,48	31,50
25	0,3110	46,65	46,28	0,0161	0,0263	1,4943	0,85771	0,5104	76,56	75,37	0,3006	45,09	44,91
26	0,3124	46,86	46,28	0,0159	—	1,4379	0,77135	0,5105	76,57	75,37	0,3027	45,40	44,91
27	0,3366	47,12	47,30	0,0114	0,0182	1,4253	0,47768	0,5470	76,58	76,40	0,3291	46,07	56,29

Der Temperaturcoëfficient für die Aenderungen des Brechungsverhältnisses, d. i. der Coëfficient α in der Gleichung $\mu_\lambda^t = \mu_\lambda^0 - \alpha t$, schwankt bei den untersuchten Substanzen zwischen 0,000428 und 0,000513. Die specifischen Refractionen ändern sich nur sehr wenig mit der *Temperatur*. Die n-Formel giebt Werthe, welche mit der Temperatur abnehmen, die n^2-Formel dagegen solche, welche wachsen; sonst genügen beide Formeln den Beobachtungen in gleicher Weise. — Für beide Constanten H_α und t weichen die Molekularrefractionen bedeutend von den nach der Brühl'schen Regel berechneten ab, und zwar bei der n-Formel stärker, als bei der n^2-Formel. — Für die Additionsproducte des *Naphtalins* scheint die Regel sich zu bestätigen, so daſs wahrscheinlich die Vereinigung von *Kohlenstoff*atomen zu geschlossenen Ringen die Atomrefraction nicht erhöht, wenn nicht gleichzeitig Doppelbindungen auftreten. — Die meisten der untersuchten Verbindungen besitzen eine sehr groſse Dispersion; dieselbe ist ziemlich viel gröſser als bei den aromatischen Verbindungen mit Seitenketten, so daſs die Verbindungsgruppen stärker durch das Dispersionsvermögen, als durch die Molekularrefraction charakterisirt werden. Das Gesammtergebniſs der Untersuchung gipfelt in dem Schluſssatz der Abhandlung: Aus den Thatsachen kann mit Sicherheit nur der eine Schluſs gezogen werden, daſs die *Molekularrefraction* der organischen Verbindungen wächst, je reicher die Verbindung an *Kohlenstoff* wird; es besteht aber keine einfache Relation zwischen den numerischen Werthen der Zuwüchse und den Aenderungen der Zusammensetzung.

E. Lommel (1) füllt, um den *Brennpunkt der ultrarothen Strahlen* durch Phosphorescenzwirkungen nachzuweisen, ein kugelförmiges Fläschchen mit einer Lösung von *Nigrosin* in Chloroform oder in Alkohol und läſst das Licht einer Lampe durch dieses Fläschchen gehen. Das austretende, durch die Brechung in demselben convergent gemachte Strahlenbündel ist sehr geeignet, die *Phosphorescenz* der Balmain'schen Leuchtfarbe oder des grünlich-blau phosphorescirenden *Schwefelcalciums*

(1) Ann. Phys. [2] 26, 157.

zu erregen, so dafs man auf einem transparenten Schirme aus einer dieser Substanzen ein leuchtendes Bild der Flamme erhalten kann.

H. Krüfs (1) discutirte die *Spectralapparate* mit automatischer Einstellung der Prismensätze auf das Minimum der Ablenkung.

Ch. V. Zenger (2) ersetzt beim *Spectroskop*, welches zur Beobachtung beim *Hochofen-* und *Bessemerprocefs* gebraucht werden soll, den Spalt durch einen cylindrischen Silberspiegel, welcher eine Lichtlinie durch das Prismensystem à vision directe wirft. Bei dieser Anordnung dreht der Beobachter der Flamme den Rücken, wird also durch dieselbe nicht belästigt.

M. de Thierry (3) beschrieb ein neues *Absorptionsspectroskop*, welches besonders für das physiologische Laboratorium bestimmt ist.

E. Demarçay (4) bemerkte, dafs die *Temperatur der Inductionsfunken* durch Verstärkung des Oeffnungsextrastromes erheblich gesteigert werden könne. Zu diesem Zwecke wird die Unterbrechungsstelle mit geeigneten Condensatoren verbunden, und es wird auf diese Weise möglich, Stoffe, welche sich nur bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen, zwischen Platinspitzen zur Verdampfung zu bringen und *spectroskopische Beobachtungen* mit ihnen anzustellen.

H. Draper (5) hat gefunden, dafs in Prismen mit *Schwefelkohlenstoff* durch Temperaturunterschiede zwischen der Flüssigkeit und dem Glase Strömungen in ersterer entstehen können, welche die Prismen zu *spectrometrischen Untersuchungen* ungeeignet machen.

L. Bell (6) will eine *quantitative Spectralanalyse* (7) auf den Umstand gründen, dafs eine Salzperle, welche aus einer Lösung bestimmter Concentration dargestellt wird, unter gleichen Versuchsumständen immer die charakteristischen Spectrallinien in derselben

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 628. — (2) Compt. rend. **101**, 1005. — (3) Compt. rend. **101**, 811. — (4) Compt. rend. **100**, 1293. — (5) Sill. Am. J. [3] **29**, 269. — (6) Am. Chem. J. **7**, 35. — (7) Vierordt, JB. f. 1870, 171; f. 1871, 189; f. 1878, 176.

Intensität zeigt. Eine *Lithium*lösung wurde hergestellt als Normallösung, bei welcher die charakteristische Linie eben wahrgenommen werden konnte; das Verhältniſs des Volumens, bis zu welchem eine zu untersuchende Lösung verdünnt werden muſste, um aus derselben die Linie ebenfalls mit eben bemerkbarer Intensität zu erhalten, zu demjenigen der Normallösung giebt dann das Verhältniſs der Lithiummengen an.

R. Thalén (1) hat in einer Abhandlung über das *Eisenspectrum*, erhalten mit dem Flammenbogen, die Lage von ca. 1200 Eisenlinien in Wellenlängen angegeben.

Lecoq de Boisbaudran (2) berichtigte eine frühere Angabe über das *Spectrum des Samariums* (3). Nach Seinen neuesten Untersuchungen gehören die vier Banden 578, 566, 489 und 461 nicht dem Samarium an, sondern rühren von dem Element Y_α her, welches schwer von Samarium zu trennen ist.

A. Cornu (4) veröffentlichte eine Abhandlung über die *Spectrallinien, die sich von selbst umkehren,* und die Analogie der Gesetzmäſsigkeiten, welche ihre Vertheilung bestimmen, mit denen für die Wasserstofflinien geltenden. Er macht zunächst darauf aufmerksam, daſs der *Spectralanalyse* jetzt die Aufgabe gestellt werden müsse, die Vertheilung der Spectrallinien und ihre relative Intensität in dem Emissionsspectrum einer Substanz im Voraus zu bestimmen, wenn die chemische Zusammensetzung derselben gegeben ist. Man dürfe nicht specielle Annahmen über die gesetzmäſsige Vertheilung der Linien machen, wie beispielsweise, daſs zwischen den Schwingungsdauern, die ihnen entsprechen, so einfache Beziehungen bestehen, wie bei den Tönen einer Saite; vielmehr müsse das Gesetz empirisch gefunden werden. Um hiermit einen Anfang zu machen, verglich Cornu die von selbst umkehrbaren Linien (5) in den *Spectren des Aluminiums und Thalliums* mit denjenigen des violetten und ultravioletten Theiles des Spectrums weiſser Sterne, d. h. des Wasserstoffspectrums und fand gewisse Analogien

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 520. — (2) Compt. rend. **100**, 607. — (3) JB. f. 1879, 244. — (4) Compt. rend **100**, 1181. — (5) JB. f. 1871, 173.

zwischen den photographischen Spectralbildern, welche sich indessen nicht leicht ohne Hülfe der der Abhandlung beigefügten Zeichnungen auseinandersetzen lassen. — Die von selbst umkehrbaren Linien befolgen in allen Spectren das Gesetz, dafs sie um so enger aneinanderrücken und um so schwächer werden, je kleiner ihre Wellenlänge ist. Das ist der Grund, weshalb Cornu gerade diese Linien zur Aufsuchung tieferliegender Gesetzmäfsigkeiten für besonders geeignet hält.

Ch. Fievez (1) beobachtete einen *Einflufs eines starken Magnetfeldes auf den Charakter von Spectrallinien*. Eine *Natrium*flamme, deren Temperatur geregelt werden konnte, befand sich zwischen den Polen eines starken Ruhmkorff'schen Elektromagnets. Wurde der Magnet erregt, so wurden die Linien D_1 und D_2 länger, breiter und heller, wenn sie vorher schmal waren. Waren sie dagegen schon breit, so tritt bei der Erregung des Magnets die Inversion ein (d. h. es erscheint eine schwarze Linie inmitten der leuchtenden Bande). Wenn die Magnetisirung unterbrochen wird, hört die Erscheinung auf. Aehnliches zeigt sich, wenn auch in geringerem Grade, in den rothen Linien von *Kalium* und *Lithium*, in der grünen Linie von *Thallium* u. s. w. Der Magnetismus hat demnach einen ähnlichen Einflufs auf die Spectrallinien, wie eine Temperaturerhöhung.

H. Deslandres (2) hat im *Spectrum des Wasserdampfes* eine dritte Bande entdeckt, welche mit einer *tellurischen Bande* α des Sonnenspectrums übereinstimmt. Zwei Linien, welche den Erdbanden A und B entsprechen, wurden früher von Liveing und Dewar (2) entdeckt. Alle drei Banden werden ausführlich beschrieben.

J. J. Balmer (3) bemerkt, dafs die Wellenlängen der *Spectrallinien des Wasserstoffs* einer einfachen mathematischen Beziehung gehorchen. Bezeichnet h eine bestimmte constante Zahl, im Mittel 3645, und ist m eine der natürlichen Zahlen 1,

(1) Belg. Acad. Bull. [3] **9**, 381; Chem. News **52**, 302. — (2) Compt. rend. **100**, 854. — (3) Ann. Phys. [2] **25**, 80.

2, 3 . . . ., so sind die Wellenlängen der Wasserstofflinien : $\lambda = \frac{m^2}{m^2-4} h . 10^{-7}$ mm. Die Constante h variirt ein wenig für die Angaben der verschiedenen Beobachter. Für die von Ångström (1) gemessenen vier Wasserstofflinien ist h = 3645,589, m = 1, 2, 3 und 4; die Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werthen sind resp. + 0,02 — 0,06, + 0,1, — 0,1 . 10^{-7} mm.

B. Hasselberg (2) ergänzte Seine Untersuchungen über das *zweite Wasserstoffspectrum* und giebt ein Verzeichnifs von Linien, welche Er früher durch Ocularbeobachtungen festgestellt hatte und deren Lage und Intensität neuerdings aus Spectralphotographien bestimmt wurde (3).

H. Lagarde (4) theilte in einer umfangreichen Abhandlung über das *Spectrum des Wasserstoffs* photometrische Messungen über die relative Intensität der charakteristischen Linien des Wasserstoffs in Roth, Blau und Violett mit. Er stellte zunächst eine vorläufige Untersuchung an über den Einflufs von Verunreinigungen des Wasserstoffs, der Stärke der Entladung und der Gröfse des Druckes auf den allgemeinen Character und die Intensitätsverhältnisse im Spectrum. Die endgültigen Messungen wurden an Vacuumröhren mit möglichst reinem Wasserstoff vorgenommen, um die Abhängigkeit der Intensität der Linien von dem Druck und der Stromintensität festzustellen. Als Spectrophotometer diente dasjenige von Crova (5). — Es zeigte sich, dafs innerhalb der Versuchsgrenzen (0,2 bis 2 mm Druck) die relative Intensität L einer Linie bei constantem Druck durch die Formel $L = Ka^{(i-p)}$ dargestellt wird, in welcher i die Intensität der Entladung bedeutet, a eine mit dem Druck und der Wellenlänge der Linie veränderliche Gröfse ist. Die Resultate der Untersuchung sind erschöpfend in zahlreichen Curven und Tabellen dargestellt.

(1) Vgl. JB. f. 1871, 160 f. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **30**, 14. — (3) JB. f. 1883, 248; f. 1884, 293. — (4) Ann. chim. phys. [6] **4**, 248, 289. — (5) JB. f. 1883, 232.

H. Deslandres (1) nimmt in dem *Bandenspectrum des Stickstoffs* drei Gruppen von Linien und Banden an, welche sich bei Anwendung starker Dispersion scharf unterscheiden: eine Gruppe im sichtbaren Theile von $\lambda = 700$ bis $\lambda = 500$, eine zweite Gruppe, theils sichtbar, theils ultraviolett von 500 bis 280, eine dritte Gruppe ganz im Ultraviolett von 300 bis 200. Da Deslandres die Frage entscheiden wollte, ob das Bandenspectrum dem reinen Stickstoff eigenthümlich sei, oder durch die Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff verursacht werde, stellte Er ganz sauerstofffreien Stickstoff in einer evacuirten Spectralröhre dar, indem Er in derselben Natrium schmolz und das Gas darüber leitete, welches durch Leiten der atmosphärischen Luft über rothglühendes Kupfer gewonnen wurde. Die erste Gruppe erschien dann unverändert, die zweite war wesentlich verstärkt, während die dritte Gruppe ganz verschwand. Diese Erscheinung führt zu dem Schlusse, daſs die dritte Gruppe einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs entspricht, vielleicht der Untersalpetersäure; daſs die zweite von einer Wasserstoffverbindung, dem Ammoniak, herrührt, während die erste Gruppe entweder dem reinen Stickstoff oder einer anderen Wasserstoffverbindung angehört. Bezüglich der Charakteristik der drei Gruppen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Lecoq de Boisbaudran (2) studirte das *Spectrum des Ammoniaks* bei „Umkehrung“ des Inductionsfunkens, d. h. bei positiver Flüssigkeit (3). Zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der negativen Elektrode tritt eine gelbe Lichtkuppe auf, welche sich nach unten zuspitzt und in einem glänzenden Punkte dicht über der Oberfläche der Flüssigkeit endet. Um diesen Punkt bildet sich auf der Oberfläche ein scharf begrenzter grüner Kreis, welcher im Spectroskop eine schöne grüne Bande giebt. Die gelbe Kuppe giebt ebenfalls ein Spectrum, welches mit einem der von Dibbits und A. Mitscherlich (4) be-

(1) Compt. rend. **101**, 1256. — (2) Compt. rend. **101**, 42; Chem. News **52**, 276. — (3) Vgl. diesen JB. S. 332. — (4) Vgl. die JB. f. 1864, 109 f. und 112 ff. besprochenen Abhandlungen.

schriebenen Spectra von Ammoniakflammen übereinstimmend zu sein scheint und aus einer groſsen Anzahl von nebelhaften Linien, welche zum Theil zu Banden verschmelzen, besteht. Die grüne Bande des Kreises liegt bei $\lambda = 107{,}3$; sie entsteht durch die Erleuchtung des Ammoniakdampfes durch die positive Entladung. In ähnlicher Weise giebt Luft über einer neutralen Lösung das primäre Stickstoffspectrum. Die grüne Bande wird auch erhalten, wenn der Inductionsfunken zwischen Platinelektroden in Ammoniakgas überschlägt, zeigt sich aber nicht bei Lösungen von Ammoniumsalzen.

A. E. Bostwick (1) empfiehlt als *Absorptionsgefäſs* für schwach absorbirende Lösung ein parallelepipedisches kurzes Glasgefäſs, dessen Endflächen Spiegel sind, die nach innen reflectiren und deren nach auſsen gerichteter Beleg passende Einschnitte hat, um durch einen derselben einen Lichtstrahl in das Gefäſs eintreten und nach oftmaliger Reflexion (deren Zahl von der Neigung der Spiegel gegeneinander abhängt) durch den anderen austreten zu lassen.

C. Ochsenius (2) schlieſst aus spectroskopischen Beobachtungen an *blauen Steinsalzkrystallen* aus dem Egeln-Staſsfurter Kalisalzlager, daſs die Färbung derselben nicht durch einen fremden Stoff verursacht wird, sondern einem optischen Vorgang ihren Ursprung verdankt. Eine wässerige Lösung der Krystalle zeigte keine Absorption, wogegen das durch ein tiefblaues Stück gegangene Licht im Spectroskop einen Absorptionsstreifen bei 39 der Steinheil'schen Scala (D = 50) zeigte. Die Ansicht, daſs die Färbung eine lediglich optische Erscheinung sei, wurde früher schon von Precht (3) geltend gemacht.

W. J. Russell (4) theilte *spectroskopische Beobachtungen an Lösungen von Kobaltchlorid* mit. Das charakteristische Absorptionsspectrum des Kobaltchlorids, welches man an Lösungen in solchen Medien, die keine Hydratbildung zulassen, beobachtet, tritt auch bei wässerigen Lösungen auf. Wenn man irgend

(1) Sill. Am. J. [3] **30**, 452. — (2) N. Jahrb. f. Miner. **1** (1886), Separatabzug. — (3) JB. f. 1883, 1846. — (4) Chem. News **51**, 259.

eine Lösung, welche das charakteristische Spectrum eben zeigt, als Normallösung nimmt, so kann man eine Lösung mit mehr Wasser durch Erwärmung dahin bringen, daſs es das Spectrum in derselben Weise sehen läſst; woraus zu schlieſsen ist, daſs in beiden Lösungen sich dieselbe Menge von anhydrischem Chlorid befindet. Wenn man zu einer Lösung von Kobaltchlorid *Zinkchlorid* fügt, so verschwindet das Bandenspectrum, indem sich eine Doppelverbindung der beiden Chloride bildet.

C. A. Schunk (1) stellte quantitative Untersuchungen über das *Absorptionsspectrum des blauen Kaliumchromoxalates* an. Es wurden Lösungen von 1 Theil Salz in 2 bis 200 Theilen Wasser untersucht; als Absorptionszelle diente ein Glasgefäſs mit planparallelen Wänden im Abstand von 1 cm. Das Spectrum war am schärfsten charakterisirt, wenn die Concentration 1 : 16 betrug; es zeigt zwei charakteristische Banden, eine schmale Bande im Roth zwischen den Sonnenlinien B und a, eine andere breitere Bande im Gelbgrün zwischen C und b. In einer gesättigten Lösung (1 : 4) ist die rothe Linie allein sichtbar; der brechbarere Theil des Spectrums von B ab ist ganz ausgelöscht. Bei der Concentration 1 : 6 hebt sich die fast vollständig dunkele Linie im Gelbgrün von den verdunkelten Partien scharf ab. In Lösungen von 1 Theil Salz in 120 bis 200 Theilen Wasser wird das Spectrum im Allgemeinen allmählich heller und die Banden werden immer schwächer, verändern aber ihre Breite nicht erheblich.

Abney und Festing (2) empfehlen die Anwendung der Thermosäule zur *Untersuchung der Absorptionsspectra im Ultraroth*, wo die Photographie keine genügenden Dienste leistet, und theilen eine Reihe von Studien über die Absorption verschiedener gefärbter Gläser und mehrerer Flüssigkeiten, sowie des Jods mit.

Ch. Girard und Pabst (3) beobachteten *Absorptions-*

(1) Chem. News **51**, 152 (Ausz.). — (2) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 77. — (3) Compt. rend. **101**, 157; Chem. News **52**, 54 (Ausz.).

spectra verschiedener Farbstoffe, welche in der neuesten Zeit in den Handel gebracht worden sind. Die untersuchten Substanzen sind : *Fuchsin* und *Sulfofuchsin*, *Methylgrün* (Dichlormethylat des Trimethylrosanilins), *Malachitgrün* (Tetramethylderivat des Diamidotriphenylmethans), *Brillantgrün* (durch Ersetzung der Methyl- durch Aethylradicale vom Malachitgrün unterschieden), *Chrysoïdin*; ferner eine Reihe von Derivaten des *β-Naphtols* in Verbindung mit Diazoradicalen, nämlich *Orange 2, Ponceau RR, Ponceau B, Biebrichroth, Bordeaux B, Bordeaux R, Congoroth*, und endlich *Orseille* und *Cochenille* in verschiedenen Lösungsmitteln. Bezüglich der Charakteristik der Spectra müssen wir auf das Original verweisen. — *Sulfofuchsin*, als Weinfärbemittel benutzt, läſst sich leicht nachweisen, indem man mit Kalilauge sättigt, die färbende Substanz mit Quecksilberacetat niederschlägt und das Filtrat sauer macht; wenn die Flüssigkeit roth wird und die charakteristischen Banden zeigt, und wenn dieselbe durch ein Alkali vollständig entfärbt wird, darf man auf die Gegenwart von Sulfofuchsin schlieſsen.

L. Bell (1) schlieſst aus den Veränderungen, welche Temperaturveränderungen in dem *Absorptionsspectrum* der *Untersalpetersäure* hervorbringen, daſs dieses Gas bei einer Temperatur von etwa 0° keine Absorption mehr ausübt, und daſs das Absorptionsspectrum dem *Stickstoffdioxyd* NO_2, nicht aber der Verbindung N_2O_4 zugehört.

N. Egoroff (2) stellte Untersuchungen über die *Absorption des Sauerstoffs* mit Hülfe 60 Meter langer Röhren an. Bei einem Druck von 6 Atmosphären zeigten sich die Bande und die Doppellinien der Gruppe A des Sonnenspectrums und die Gruppe B. Der Sauerstoff war so gut getrocknet, daſs keine Wasserdampflinien zwischen A und B bemerkt werden konnten. Egoroff glaubt, daſs auch die Sonnenlinie *α* dem Sauerstoff eigenthümlich sei; jedoch war dieselbe nicht sichtbar.

J. Janſsen (3) macht vorläufige Mittheilungen über Ver-

(1) Am. Chem. J. **7**, 32. — (2) Compt. rend. **101**, 1143. — (3) Compt. rend. **101**, 649.

suche, die *Absorption der atmosphärischen Luft* und ihrer Bestandtheile, sowie des *Wasserstoffs* direct zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden Röhren von 20 bis 60 Meter Länge mit dem Gase gefüllt, und es war die Einrichtung getroffen, dasselbe bis zu 27 Atmosphären Druck comprimiren zu können. Beim Wasserstoff war unter keinen Umständen eine Absorption zu bemerken. In der 60 m langen, mit Sauerstoff gefüllten Röhre traten bei wachsendem Druck zuerst die Linien und Gruppen im Roth auf, welche Egoroff als die Sonnenlinien A und B auffafste. Bei sehr hohem Druck und starker Beleuchtung konnten jedoch Absorptionserscheinungen jenseits des Roth constatirt werden, zwischen A und B, B und C traten Linien auf, welche noch nicht sicher festgestellt werden konnten; ferner zeigten sich drei dunkele Banden; eine im Roth, nahe bei α, eine im Gelbgrün nahe bei D, eine im Blau. Das Sonnenspectrum zeigt keine verwandten Linien; es scheint deshalb nicht, dafs die beobachteten Linien dem Sauerstoff, wie er sich in der Atmosphäre befindet, eigenthümlich sind.

W. N. Hartley (1) wurde durch den Gedanken, dafs die optischen Eigenschaften der Lösungen organischer Alkaloïde vielleicht eine bessere Unterscheidung derselben ermöglichen, als die chemischen Reactionen, veranlafst, die *Absorptionsspectra der Alkaloïde* zu studiren. Die Methode der Untersuchung ist dieselbe, welche Er bei einer früheren Untersuchung (2) angewendet hat. Ein Theil der Alkaloïde und ihrer Derivate zeigen Absorptionsbanden: *Aconitin, Pseudoaconitin, Japaconitin, Morphin, Narcotin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Oxynarcotin, Apomorphinhydrochlorid, Cotarninhydrobromid, Tetracetylmorphin, Diacetylcodeïn, Chinin, Chininsulfat, Cinchoninsulfat, Chinidinsulfat, Cinchonidinsulfat, Veratrin, Piperin, Brucin, Strychnin.* Andere Alkaloïde geben continuirliche Spectra: *Narceïn*, ein anderes *Aconitin, Cevadin, Atropin, Solanin, Hyoscyamin, Digi-*

(1) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 1, 191; Chem. News **51**, 135. — (2) JB. f. 1879, 149.

talin, *Picrotoxin*, *Nicotin*, *Caffeïn*. Die Absorptionsspectra der verschiedenen Alkaloïde sind gut unterscheidbar, so daſs man mit ihrer Hülfe die Reinheit der Präparate prüfen und ihre Identität feststellen kann. Auch die Quantität eines Alkaloïds in Lösung kann aus den Absorptionscurven geschätzt werden. Die drei Aconitine von starker physiologischer Wirkung geben charakteristische Absorptionsbanden, während das schwächer wirkende Aconitin das ganze Spectrum durchläſst. — Aus der Vergleichung der Absorptionsspectra zieht Hartley den Schluſs, daſs Morphium und einige andere Opiumbasen, sowie Strychnin vom *Pyridin* abstammen, während Brucin ein Derivat von *Tetrahydrochinolin* oder ein Additionsproduct eines *Chinolins* von demselben Charakter ist.

J. S. Konic (1) untersuchte das *Absorptionsspectrum des Benzoldampfes*, um zu entscheiden, ob dasselbe nur von dem physikalischen Zustande, oder auch von der inneren Zusammensetzung und Structur des Körpers abhänge. Bei Benutzung von 2,5 m langen Röhren wurde dabei kein Resultat erzielt, weshalb Konic Benzoldampf durch eine 5 m lange Eisenröhre leitete, welche von einem weiteren Rohr umgeben war und durch Wasserdämpfe, die in dem Zwischenraum circulirten, auf gleichmäſsiger Temperatur erhalten wurde. Das Licht der aus 20 Gasflammen gebildeten Lichtquelle wurde mittelst einer achromatischen Linse durch die eiserne Röhre geleitet und durch ein mit Wasser gefülltes Probirröhrchen auf den Spalt des Spectralapparats geworfen. Das entstandene Absorptionsspectrum zeigte dann den charakteristischen Streifen α (73 bis 74, Na auf 100) durchaus nicht, nur eine volle Absorption des Lichts an dieser Stelle; dagegen trat der zweite charakteristische Streifen β (94 bis 96) auf, wenn auch nur schwach, und im Uebrigen war das Spectrum dem des flüssigen Benzols ähnlich. Da fernere Versuche zeigten, daſs Benzol im gasförmigen Zu-

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 669.

stande die rothen Strahlen stärker absorbirt als im flüssigen Zustande, schliefst Konic, dafs das Absorptionsspectrum vom jeweiligen inneren Zustande des Benzols abhängig sei.

G. Krüfs (1) hat die in Gemeinschaft mit Oeconomides begonnene Untersuchung über den *Zusammenhang zwischen den Absorptionsspectren und der Molekularstructur organischer Verbindungen* fortgesetzt (2) und die bei den Indigoverbindungen gefundenen Gesetzmäfsigkeiten auch bei zahlreichen anderen Körpern constatirt. Die Verschiebungen der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsspectren sind um so gröfser, je mehr Wasserstoffatome des *Benzol*kerns oder der Seitenkette substituirt werden, und zwar wachsen diese Verschiebungen bei analoger Substitution einer Verbindung durch gleiche Elemente oder Gruppen proportional der Anzahl der substituirten Wasserstoffatome. Die nachfolgende Tabelle giebt über die beobachteten Verschiebungen der Absorptionsstreifen Rechenschaft. Eine Ausnahme von der Regel, dafs die Einführung von Brom an die Stelle eines Wasserstoffatoms die Streifen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschiebt, die Einführung einer Nitrogruppe aber die entgegengesetzte Wirkung hat, findet sich nur bei Tetranitro- und Dibromdinitrofluoresceïn in alkoholischer Lösung, während dieselben in wässeriger Lösung dem allgemeinen Gesetz gehorchen :

(1) Ber. 1885, 1426. — (2) JB. f. 1883, 252 f.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Absorptionsstreifen der Lösungen :

	in Chloroform	in conc. Schwefelsäure	in Wasser	in Wasser unter Zus. eines Alkali	in Alkohol	in Alkohol unter Zus. eines Alkali
Indigo	604,8	605,1	—	—	—	—
m-Methylindigo	619,7	—	—	—	—	—
m-Oxymethylindigo	650,8	—	—	—	—	—
Aethylindigo	652,6	—	—	—	—	—
Indigodicarbonsäure	—	ohne Streifen	—	648,8	—	—
Monobromindigo	606,3	—	—	—	—	—
Dibromindigo	623,0	—	—	—	—	—
Nitroïndigo	585,5	—	—	—	—	—
Amidoïndigo	—	588,9	—	—	—	—
Dibromamidoïndigo	—	585,0	—	—	—	—
Fluoresceïn	—	—	—	494,0	488,4	480,8
Dibromfluoresceïn	—	—	502,4	504,8	506,4 476,7	509,4
Tetrabromfluoresceïn	—	—	—	515,9	515,0 488,4	525,1 491,4
Salze d. Alkalien u. alkal. Erden des Tetrabromfluoresceïns	—	—	516,0	—	525,1 491,5	—
Salze der Schwermetalle des Tetrabromfluoresceïns	—	—	509,4	—	521,5 489,0	—
Tetranitrofluoresceïn	—	—	489,0	489,0	523,8	500,4
Dibromdinitrofluoresceïn	—	—	502,0	502,0	515,0 485,4	512,3
Monomethyltetrabromfluoresceïn	—	—	—	—	515,9 488,4	531,4 496,8
Monoäthyltetrabromfluoresceïn	—	—	—	—	516,7 489,0	536,5 500,0
Rosolsäure	—	—	—	543,3	ohne Streifen	569,4
Tetrabromrosolsäure	—	—	—	566,4	„	576,9

N. v. Klobukow (1) macht zur Frage über den *Zusammenhang zwischen Molekularstructur und Lichtabsorption* die Mittheilung, dafs Er versucht hat, die Absorptionsspectra mit Hülfe isochromatischer Azalinplatten zu *photographiren*, ohne indessen die gewünschte und nothwendige Schärfe zu erzielen. Als einziges positives Ergebnifs fand Er, dafs die Spectren der *Permanganate* im Blauen, Violetten und Ultravioletten keine Absorptionserscheinungen zeigen.

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 122.

W. N. Hartley (1) hat ausgedehnte Untersuchungen angestellt, um die *Beziehungen zwischen der Molekularstructur und der Absorption* von *Kohlenstoffverbindungen* festzustellen. In einer früheren Arbeit (2) hatte Derselbe die Ansicht aufgestellt, dafs die Verbindungen mit ringförmiger Kette von Kohlenstoffatomen durch zwei Arten der Absorption charakterisirt sind, indem sie sowohl generelle als auch selective Absorption zeigen. Die erstere Art der Absorption soll eine Folge von Schwingungen sein, welche das *Molekül* ausführt, während die selective Absorption Schwingungen innerhalb des Moleküls anzeigt und von der Structur desselben abhängt. Da das Bild von der Molekularstructur, welches auf Grund der Beobachtung von Absorptionsspectren gewonnen wird, nicht immer übereinstimmt mit dem Bilde, welches die chemischen Reactionen liefern, so nimmt Hartley an, dafs die chemischen *Formeln* keineswegs zur Darstellung der Molekularstructur dienen können. — Die gegenwärtige Untersuchung erstreckt sich auf die Absorptionsspectra der folgenden Körper: 1) der aromatischen Kohlenwasserstoffe, *Benzol* und *Naphtalin*; 2) der aromatischen tertiären Basen und ihrer Salze, *Pyridin*, *Dipyridin*, *Picolin*, *Chinolin* und ihrer Hydrochloride; 3) der Additionsproducte der tertiären Basen und Salze, *Piperidin*, *Tetrahydrochinolin* und dessen Hydrochlorid; 4) der primären und secundären aromatische Basen oder Amidoderivate und ihrer Salze : *o*- und *p-Toluidin* und ihrer Hydrochloride; 5) isomerer Körper : der drei *Xylole*. — Die Untersuchungsmethode bestand bei den Basen und Hydrochloriden in der Photographie der Spectra. Auf die Einzelheiten derselben und auf die Beschreibung der Absorptionsspectra können wir nicht eingehen.

H. Becquerel (3) hat gefunden, dafs die *Beziehungen zwischen dem Absorptionsvermögen und der Emission der Phosphorescenzstrahlen* besonders charakteristisch bei den *Uranverbindungen* hervortreten. Die Oxydverbindungen des Urans sind

(1) Chem. Soc. J. **47**, 685. — (2) JB. f. 1882, 188 f. — (3) Compt. rend. **101**, 1252.

meist phosphorescent; sie geben ein discontinuirliches Emissionsspectrum, welches von 7 bis 8 Banden resp. Gruppen von Banden zwischen C und F liegt. Dieselben Substanzen geben ein Absorptionsspectrum, welches von ähnlichen Banden gebildet wird, die das Emissionsspectrum der Phosphorescenz fortzusetzen scheinen. Jede Absorptionsbande entspricht einer Strahlengruppe, welche Phosphorescenz erregt. In allen Verbindungen erregten die Strahlungen, welche einer bestimmten Absorptionsbande entsprechen, das gleiche Phosphorescenzspectrum von 7 bis 8 Banden geringerer Brechbarkeit, welche untere harmonische Schwingungen darstellen. Ueberdies ist, wie die folgende Uebersicht zeigt, die Differenz der Schwingungszahlen für zwei aufeinander folgende Banden merklich constant :

Phosphorescenz :	654,4		618,0		586,0		558,3		523,5
$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_1}$:		0,000090		0,000088		0,000084		0,000087.	
Phosphorescenz :	508,0		486,5		470,0				
Absorption :			486,5		470,0		453,0		437,0
$\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_1}$:		0,000090		0,000087		0,000072		0,000080	0,000086.

Die mitgetheilten Zahlen beziehen sich auf *Urannitrat*. Andere Verbindungen geben analoge Resultate. Es verdient Beachtung, daſs das Absorptionsspectrum und das Phosphorescenzspectrum eine oder zwei Banden gemeinsam haben. — Die Oxydulverbindungen des Urans geben kein Phosphorescenzspectrum, aber ein discontinuirliches Absorptionsspectrum, das sich weit in's Ultraroth erstreckt. Die Lage und Intensität dieser Banden wurde für mehrere Verbindungen untersucht; sie zeigen dieselben Gesetze der Vertheilung, aber andere Intensitätsverhältnisse.

E. Becquerel (1) gab in einer Abhandlung über die spectrale Untersuchung von *Körpern*, welche durch *Beleuchtung* oder durch *elektrische* Entladungen *phosphorescent* gemacht wur-

(1) Compt. rend. **101**, 205; Chem. News **52**, 76.

den, eine Uebersicht über die Anwendungen der von Ihm 1857 (1) zuerst benutzten, später von Crookes (2) vervollkommneten Methode, das *Phosphorescenzlicht*, welches in evacuirten Tuben beim Durchgange von Elektricität durch die verdünnten Gase entsteht, zu erzeugen. Ferner wurden verwandte Erscheinungen besprochen, so die Erregung der Phosphorescenz des *Flufsspaths* in evacuirten Röhren, und es wird darauf aufmerksam gemacht, in welcher Weise die auf Phosphorescenzerscheinungen gegründete Spectralanalyse sich von derjenigen leuchtender Dämpfe unterscheidet. Neue Thatsachen werden nicht beigebracht.

W. Crookes (3) wandte Seine Methode der *Spectroskopie der strahlenden Materie* (4) zur Untersuchung der seltenen Erden an. *Yttriumsulfat* giebt unter dem Einflufs der Kathodenstrahlen ein sehr schönes Spectrum mit nachfolgend verzeichneten Banden: Im äufsersten Roth zwei schmale schwache Banden $\frac{1}{\lambda^2} = 2245$ resp. 2275; eine stärkere und breitere Bande von 2355 bis 2418; dann folgt zwischen 2577 und 2610 eine schwache Bande, ein sehr schmaler dunkler Raum, und eine stärkere orangerothe Bande, welche sich bis 2627 ausdehnt; weiter im Orange bei 2500 schwache Bande; 2940 bis 3025 schwache gelbe Bande. Die mehrerwähnte citronengelbe Bande (4) folgt unmittelbar zwischen 3028 und 3049, dann eine schwächere 3100 bis 3120. Nach einem dunkeln Zwischenraum kommen charakteristische grüne Banden, 3312 bis 3320 (sehr hell, aber an beiden Seiten verwaschen); 3420 bis 3440 (schwächer); 3460 bis 3467 (schwach); darauf folgen die Banden 3730 (blaugrün, schmal und schwach); 4110 bis 4125 (blau); bei 4290 beginnt eine allmählich schwächer werdende blaue Bande. Im Violetten liegen Banden bei 5052 und 5351. — Reines *Samariumsulfat* giebt nur ein schwaches Spectrum, dagegen

(1) JB. f. 1857, 105. — (2) JB. f. 1881, 130 f. — (3) Compt. rend. **100**, 1380; Lond. R. Soc. Proc. **38**, 414; Chem. News **51**, 301. — (4) JB. f. 1883, 248.

eine Mischung von *Samariumoxyd* mit Kalk oder anderen Erden ein sehr auffallendes, je nach der Natur der Beimengung. Bei Mischung mit *Zirkon*, Magnesium, Zink, Cadmium, Lanthan, Wismuth oder Antimon zeigt dasselbe drei Banden, eine rothe, eine orangerothe, eine grüne; mit Baryum, Strontium, Thorium oder Blei sind zwei einfache Banden im Roth und Orange, eine doppelte im Grün sichtbar; mit Kalk ist die Bande im Orange doppelt, die anderen beiden sind einfach; mit Aluminium ist auch die grüne Bande doppelt.

Derselbe (1) hat ferner das Spectrum beobachtet, welches von einer Mischung von *Samarium-* und *Yttriumerde* herrührt. Dabei zeigte sich, daſs nicht die beiden Spectra des Samariums und Yttriums gleichzeitig auftraten, sondern bald das eine, bald das andere allein. Bei einer Mischung von 44 Thln. Samariumoxyd und 56 Thln. Yttriumoxyd war nur das Spectrum des Samariums, bei 39 Thln. Samariumoxyd und 61 Thln. Yttriumoxyd nur dasjenige des Yttriums zu sehen. Die Mischungen zeigten eine weitere Merkwürdigkeit, indem eine orangefarbene Linie $\frac{1}{\lambda^2} = 2693$ auftritt, welche die Bestandtheile nicht aufweisen. — Eine weitere Mittheilung betrifft die Empfindlichkeit des spectralen Nachweises von Samarium; dasselbe soll in Mischungen mit bis zu 100000 Thln. Calciumoxyd zu erkennen sein.

Lecoq de Boisbaudran (2) machte vorläufige Mittheilungen über eine *neue Art von Metallspectren*. Wenn man das Spectrum von *Metallsalzlösungen* mit Hülfe des Inductionsfunkens erzeugt, so macht man die Elektrode, welche sich in der Flüssigkeit befindet, zum negativen Pol. Kehrt man den Strom um, macht also den äuſseren Draht zum negativen Pol, so zeigen sich gewöhnlich nur dann metallische Spectrallinien, wenn sich der äuſsere Pol mit einer Schicht von Substanz bedeckt hat. Bei der Untersuchung einer Lösung der seltenen

(1) Compt. rend. **100**, 1495. — (2) Compt. rend. **100**, 1437; **101**, 552, 588; Chem. News **52**, 4, 290, 299.

Erden zeigte sich indessen, sobald die Flüssigkeit positiv gemacht wurde, eine dünne schön grüne Hülle auf derselben, welche ein eigenthümliches Spectrum gab. Die wichtigsten Linien dieses Spectrums werden aufgezählt. Sie stimmen in auffallender Weise überein mit dem Phosphorescenzspectrum des *Yttriums*, welches Crookes (1) beschrieben hat; jedoch ist Lecoq de Boisbaudran nicht der Ansicht, dafs die von Ihm beobachteten Linien dem Yttrium angehören. Die vorläufigen Beobachtungen über die Fluorescenz der seltenen Erden, welche unternommen wurden, um über das neue Spectrum genügende Aufklärung zu erhalten, sind indessen nicht zur Berichterstattung geeignet.

E. Lommel (2) erörterte in einer Abhandlung *zur Theorie der Fluorescenz* die Widersprüche, welche in Wüllner's Lehrbuch der Physik gegen Seine Erklärung der Fluorescenzerscheinungen (3) erhoben worden sind.

Derselbe (4) veröffentlichte neue Beobachtungen über *Fluorescenz*, zunächst über den Zusammenhang zwischen der rothen Fluorescenz eines *Didymglas*würfels und dessen Absorption. Im Absorptionsspectrum des Würfels liefsen sich folgende dunkele Linien und Streifen erkennen: Bei 29,5 der Bunsen'schen Scala (D = 50) sehr schwache Linie; 44 sehr schwache Linie; 47 schwache schmale Linie; 48 bis 49 dickere graue Linie; 50 bis 51,5 dicke ganz schwarze Linie; 53,5 schmale graue Linie; 54 bis 55,3 dicke ganz schwarze Linie; 67 bis 68 graue Linie; 69,5 graue Linie; 71,5 graue Linie; 75,5 bis 79 graues Band; 91 bis 94 graues Band; 96 bis 97 graues Band; 115 bis 123 schwaches graues Band. — Durch weifses Sonnenlicht oder elektrisches Licht erregt, strahlt das Didymglas hellrothes nicht sehr starkes Fluorescenzlicht aus. Im Spectrum desselben zeigen sich vier helle Streifen, ein rother von 42 bis 48 und drei grüne, von 55 bis 67, 71 bis 75, 80 bis 90. Es fällt sofort auf, dafs die dunkelen Zwischen-

(1) Dieser JB. S. 331. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 643. — (3) JB. f. 1878, 161, 163. — (4) Ann. Phys. [2] **24**, 288.

räume zwischen diesen Streifen mit den drei Absorptionsbändern 48 bis 55,3, 67 bis 71,5; 75,5 bis 79 übereinstimmen, woraus man schliefsen mufs, dafs das Didymglas eine Absorption auf sein eigenes Fluorescenzlicht ausübt. — Aus der weiteren Untersuchung heben wir noch hervor, dafs die Fluorescenz am stärksten durch gelbe Strahlen aus der Nähe von D erregt wird; der Lichtkegel ist dann rein roth und sein Spectrum zeigt nur den rothen Theil 42 bis 48. Lommel betrachtet nach den Gesammtergebnissen Seiner Untersuchung das Fluorescenzspectrum des Didymglases als eine Uebereinanderlagerung des nur aus Roth bestehenden Spectrums des *Didymsilicats* und des aus schwachem Roth und starkem Grün bestehenden Spectrums des gewöhnlichen Glases, modificirt durch die von Didym ausgeübte Absorption.

Eine zweite Untersuchung bezieht sich auf *Aescorcin,* eine aus dunkelrothbraunen Blättchen bestehende Substanz, welche durch Einleiten von ammoniakalischer Luft in eine Verbindung von *Paraäsculetin* (1) mit doppeltschwefligsaurem Natrium von Schuchardt in Görlitz dargestellt wurde. Die prachtvoll purpurrothe wässerige Lösung dieser Substanz fluorescirt sehr stark orangeroth mit sehr einfachem Spectrum von 30 bis 50 (Maximum der Helligkeit etwa bei 45). Aescorcin ist der Stokes'schen Regel (2) nicht unterworfen, wie aus den nachfolgenden Beobachtungen erhellt :

Erregendes Licht	Fluorescenzlicht
37 bis 43	43 bis 49
40 „ 46	43 „ 49
44 „ 50	41 „ 50
51 „ 57	41 „ 50.

Eine Vergleichung zwischen dem *Absorptions-* und dem *Fluorescenzspectrum* ergiebt, dafs die hellste Stelle des letzteren der stärksten Absorption entspricht. Die nicht absorbirten rothen Strahlen sind wirkungslos; Blau, Violett und Ultraviolett wirken nur schwach.

(1) JB. f. 1867, 752; f. 1871, 801 f. — (2) JB. f. 1879, 150 (Hagenbach); f. 1880, 191 (Lommel); f. 1883, 254 (Hagenbach).

K. Wesendonck (1) hat eine erneute Untersuchung über die *Fluorescenz des Naphtalinroths (Magdalaroths)* vorgenommen, für welche Substanz nach Lommel (2) das Stokes'sche Gesetz keine allgemeine Geltung besitzen soll, was von Hagenbach (3) bestritten wurde. Die Versuche Wesendonck's, auf deren Einzelheiten wir nicht eingehen können, widerlegen die neuesten Einwände Hagenbach's.

C. D. Ahrens (4) hat ein neues *Polarisationsprisma* construirt, bei welchem der eine Strahl nicht durch Absorption beseitigt oder total reflectirt, sondern sehr weit zur Seite abgelenkt wird. Die Details der Anordnung, sowie die Untersuchung von H. G. Madan und Ahrens (5) über die Anwendung und die Vortheile der neuen Combination entziehen sich unserer Berichterstattung.

E. Bertrand's (6) Untersuchung über verschiedene *Polarisationsprismen* bietet nur für den Physiker theoretisch interessante Ausführungen.

R. T. Glazebrook (7) hat gefunden, dafs der Winkel, welchen die Polarisationsebenen eines eben polarisirten Lichtstrahles vor und nach dem schrägen Durchgang durch eine Glasplatte miteinander bilden, von der Luftfeuchtigkeit beeinflufst wird. Im Verfolg dieser Beobachtung wurde der *Einflufs der Feuchtigkeit auf die Brechung des polarisirten Lichts durch Glas* näher untersucht.

H. Knoblauch (8) giebt im Anschlufs an eine frühere Arbeit (9), in welcher die Form und Stellung der Schwingungsellipse der von verschiedenen Metallen reflectirten Wärmestrahlen in ihrer Abhängigkeit von dem Einfallswinkel erörtert worden war, zwei neue Verfahren an, den *Polarisationswinkel der Metalle* für die meist unsichtbaren Wärmestrahlen zu be-

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 521. — (2) JB. f. 1880, 191; vgl. auch Lubarsch, JB. f. 1880, 190. — (3) JB. f. 1883, 254. — (4) Phil. Mag. [5] **19**, 69. — (5) Ann. Phys. Beibl. **9**, 427. — (6) Ann. Phys. Beibl. **9**, 428. — (7) Ann. Phys. Beibl. **9**, 740. — (8) Ann. Phys. [2] **24**, 258. — (9) Ann. Phys. [2] **19**, 352 (nicht in den JB. übergegangen).

stimmen. Dieselben gründen sich auf die charakteristischen Merkmale, dafs die Schwingungscurve zur Reflexionsebene senkrecht steht oder das Minimum ihrer Excentricität erreicht, wenn die Strahlen unter dem Polarisationswinkel einfallen. Bezüglich der Details der Bestimmung müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — In der nachfolgenden Tabelle sind die Polarisationswinkel φ_w für die als ultraroth zu betrachtenden Wärmestrahlen mit den Polarisationswinkeln φ_0 für gelbes Licht zusammengestellt; die Differenz φ_w bis φ_0 ist stets positiv, und es wird durch die Beobachtungen die *anomale Dispersion der Metalle* in charakteristischer Weise bestätigt. Um die Gröfse der Farbenzerstreuung erkennen zu lassen, sind die aus dem Brewster'schen Gesetz $n = tg\ \varphi$ berechneten Brechungsindices n_w und n_0 hinzugefügt worden:

Metall	φ_w	φ_0	Differenz	n_w	n_0
Zink	77,50°	74,00°	3,50°	4,511	3,487
Arsen	76,25	71,00	5,25	4,087	2,904
Wismuth	78,50	72,75	5,75	4,915	3,220
Antimon	82,00	76,25	5,75	7,115	4,087
Stahl	77,50	71,50	6,00	4,511	2,989
Cadmium	76,25	70,00	6,25	4,087	2,747
Kobalt	79,00	72,50	6,50	5,144	3,172
Platin	80,50	73,75	6,75	5,976	3,431
Nickel	77,50	70,00	7,50	4,511	2,747
Messing	73,75	66,00	7,75	3,431	2,246
Palladium	79,00	70,50	8,50	5,144	2,824
Spiegelmetalle	80,00	71,25	8,75	5,671	2,946
Gold	76,25	66,50	9,75	4,087	2,300
Silber	77,50	66,50	11,00	4,511	2,300
Kupfer	79,50	65,00	14,50	5,395	2,144

W. Wernicke (1) zieht aus einer Untersuchung über die *Phasenänderung des Lichtes* bei der Reflexion von dünnen Schichten isotroper Körper den Schlufs, dafs isotrope Körper von geringem Absorptionsvermögen das parallel zur Einfallsebene polarisirte Licht unter allen Einfallswinkeln ohne merkliche Aenderung

(1) Ann. Phys. [2] **25**, 203.

der Phase reflectiren, die Reflexion mag eine äufsere oder innere sein, und dafs nur die Phase des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes geändert wird.

C. Reichert (1) construirte ein anapoklitisches *Prisma für Polarimeter*, einen Prismensatz, bei welchem der Beobachter nicht die Gleichheit zweier Färbungen zu beurtheilen hat, sondern lediglich darauf achten mufs, ob zwei aneinanderstofsende dunkle Interferenzstreifen in einer Geraden liegen oder gegen einander verschoben sind. Beim Einführen einer die Polarisationsebene drehenden Flüssigkeit in den Apparat tritt eine Verschiebung der Streifen ein, worauf man den Analysator dreht, bis die ursprüngliche Lage wieder erreicht ist.

E. von Fleischl (2) wurde durch theoretische Betrachtungen über die *Circularpolarisation der Flüssigkeiten* zu dem Schlusse geführt, dafs die Drehung der Polarisationsebene ganz allgemein auf *Doppelbrechung* zurückgeführt werden müsse. Es sei anzunehmen, dafs ein in eine active Flüssigkeit eintretender ordinärer oder linear polarisirter Lichtstrahl in zwei circular polarisirte Strahlen von entgegengesetzter Rotationsrichtung zerlegt werde, gerade so, wie ein in der Richtung der optischen Axe einer Quarzplatte gehender Strahl. Der Unterschied zwischen der Drehung durch eine Quarzplatte und derjenigen durch eine Flüssigkeit besteht dann einzig und allein darin, dafs die Doppelbrechung des Krystalles je nach der Richtung des durchgehenden Strahles zu den krystallographischen Axen verschieden ist, während die Doppelbrechung einer activen Flüssigkeit in jeder Richtung dieselbe ist. — Um die Richtigkeit dieser Anschauung darzuthun, construirte v. Fleischl einen aus planparallelen Gläsern zusammengesetzten langen Glastrog, welcher durch vertical auf seinem Boden stehende planparallele im Zickzack zwischen den langen Seitenwänden hin und her ziehende Glasplatten in 20 Hohlprismen vom brechenden Winkel 120° und zwei Hohlprismen von je 60° (an jedem Ende eins)

(1) Chem. Centr. 1885, 913 (Ausz.). — (2) Ann. Phys. [2] **24**, 127; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 478.

getheilt wurde. Jedes dieser Prismen hatte die entgegengesetzte Lage wie das vorhergehende und das folgende, weshalb keine Brechung eines in der Richtung der Länge des Troges gehenden Strahles eintreten konnte, wenn der ganze Trog mit einer inactiven Flüssigkeit gefüllt wurde. Aus der vorgetragenen theoretischen Anschauung mufste aber gefolgert werden, dafs, wenn alle gleichliegenden Prismen einer Richtung mit einer rechtsdrehenden, alle Prismen der entgegengesetzten Richtung aber mit einer linksdrehenden Flüssigkeit gefüllt würden, die Doppelbrechungen sich addiren, so dafs zwei Strahlenbündel, die genügend getrennt sind, austreten. Der Nachweis, dafs dies in Wirklichkeit eintritt, ist bei Anwendung verschiedener Flüssigkeiten erbracht worden und ebenso wurde zur Genüge bewiesen, dafs die beiden Strahlen entgegengesetzt circular polarisirt sind.

Derselbe (1) beschrieb als *Spectropolarimeter* einen Apparat zu *saccharimetrischen Bestimmungen*, dessen Anwendung sich besonders bei der Untersuchung von *Harn* oder anderen gefärbten *Flüssigkeiten* empfiehlt, bei denen die Einstellung auf die empfindliche Farbe nicht anzuwenden ist. Die beiden farbigen Lichtbündel, welche nach dem Durchgange weifsen Lichts durch einen Polarisator, eine Quarzdoppelplatte und einen Analysator vorhanden sind, werden durch ein Spectroskop mit gerader Durchsicht geleitet. Dieses entwirft unmittelbar über einander zwei Spectren, in denen die ausgelöschte Farbe durch einen dunkelen Streifen charakterisirt wird. Dreht man nun den Analysator so, dafs die Streifen beider Spectren in eine gerade Linie fallen, einmal, wenn nur die Quarzplatte, das andere Mal, wenn auch die zu untersuchende Flüssigkeitssäule eingeschaltet ist, so giebt der Unterschied beider Einstellungen den Drehungswinkel der Flüssigkeitssäule an. Die Methode ist sehr empfindlich. Für die Untersuchung des Harns wird für die Quarzplatte eine Dicke von 7,8 bis 7,95 mm empfohlen.

(1) Ann. Phys. Beibl. **9**, 634.

O. Gubbe (1) hat untersucht, in welcher Weise das optische *Drehungsvermögen des Invertzuckers* bestimmt wird durch den Gehalt der Lösungen an Säure, durch die Concentration und durch die Temperatur. Werden als invertirende Säuren Schwefelsäure oder Salzsäure benutzt, so tritt eine Erhöhung des Drehungsvermögens ein, wenn der Säuregehalt der Lösung zunimmt, und zwar ist der Einfluſs der Säuren annähernd ihrer Menge proportinal. Bezeichnet S die auf das Verhältniſs 10 Invertzucker zu 100 Wasser berechnete Säuremenge, $(\alpha)_D^{20}$ das Drehungsvermögen für die gelbe Natriumlinie bei der Temperatur 20°, so ist 1) für Schwefelsäure, S = 0 bis 5, $(\alpha)_D^{20} = -(19{,}983 + 0{,}16979 . S)$; 2) für Salzsäure, S = 0 bis 3, $(\alpha)_D^{20} = -(19{,}995 + 0{,}32621 . S)$. Die Gegenwart freier Oxalsäure verändert dagegen das Drehungsvermögen nicht, weshalb bei den ferneren Untersuchungen die Inversion mittelst Oxalsäure vorgenommen wurde. — Der Einfluſs des Wassergehaltes q der Lösungen ist durch folgende Formel ausgedrückt, welche gilt, wenn in der Flüssigkeit auf je 100 Theile Invertzucker noch 1 Theil Oxalsäure vorhanden ist: $(\alpha)_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}01648\,q + 0{,}000221\,q^2$. Ersetzt man die freie Säure durch Wasser, so gilt die Gleichung $(\alpha)_D^{20} = -23{,}305 + 0{,}01612\,q + 0{,}00022391\,q^2$ für die reine Invertzuckerlösung, während die Beziehung zur Concentration c von 0 bis 35 $(\alpha)_D^{20} = -(19{,}657 + 0{,}03611 . c)$ ist. Der Einfluſs der Temperatur ist von dem Wassergehalt der Lösung unabhängig und entspricht für wasserfreien Invertzucker: 1) zwischen 0 und 30°: $(\alpha)_D^t = + 23{,}305 + 0{,}30406(t-20) + 0{,}001654(t-20)^2$; 2) zwischen 20 und 100°: $(\alpha)_D^t = -23{,}305 + 0{,}32464(t-20) - 0{,}0002105(t-20)^2$. Nach diesen Formeln läſst sich für jede Concentration und für jede Temperatur das Drehungsvermögen des Invertzuckers ermitteln.

L. Bell (2) besprach in einer Abhandlung über die *optischen Eigenschaften der Malon- und Weinsäure* die Ursachen, durch

(1) Ber. 1885, 2207; Chem. Centr. 1885, 343 (Ausz.); Ann. Phys. Beibl. 9, 262. — (2) Am. Chem. J. 7, 120.

welche eine Reversion der Drehungsrichtung in den genannten Säuren hervorgebracht werden kann. Neue Thatsachen werden nicht gegeben, vielmehr beschränkt sich Bell auf die Discussion der Untersuchungen und Erklärungsversuche anderer Forscher.

P. Degener (1) beobachtete bei der *Asparaginsäure* die beim Zucker längst wahrgenommene Erscheinung, dafs durch *kohlensaure Alkalien* eine *Umkehrung der Rotationsrichtung* optisch activer Substanzen hervorgebracht werden kann.

A. Béchamp (2) hat im Verfolg der durch Levallois (3) angeregten Discussion über die *optische Inactivität der Cellulose* weitere Belege dafür beigebracht, dafs die optische Inactivität der unlöslichen Cellulose als solcher eigenthümlich ist. Nach Seinen Beobachtungen liefert die in Chlorwasserstoffsäure gelöste Baumwolle (4) eine inactive Lösung, aus welcher durch Wasser die Cellulose als eine unlösliche Substanz ausgefällt wird. Dasselbe findet statt bei der Ausfällung aus der Auflösung in Kupferammonium. Endlich wird nachzuweisen versucht, dafs die niedergeschlagene unlösliche Cellulose die ganze Menge der angewendeten Baumwolle ausmacht, dafs also keine andere Veränderung der Substanz eingetreten ist als eine molekulare Modification des unlöslichen Zustandes.

A. Levallois (5) vertritt dem gegenüber neuerdings Seine Ansicht, dafs die Versuchsresultate (6) eine *Drehung der Cellulose-Lösung* und nicht blofs eine Drehung des Lösungsmittels anzeigen.

A. C. Oudemans (7) hat in früheren (8) Untersuchungen über die *Beziehung zwischen dem chemischen Charakter und dem specifischen Drehungsvermögen* gefunden, dafs die Salze der einsäurigen *Alkaloïde* in gleich concentrirten Lösungen nahezu dasselbe Drehungsvermögen zeigen, unabhängig von der Säure, und dafs die neutralen Salze der zweisäurigen Alkaloïde ein höheres

(1) Chem. Centr. 1885, 561 (Ausz.). — (2) Compt. rend. **100**, 117, 279, 368. — (3) JB. f. 1884, 302, 303. — (4) JB. f. 1863, 567; auch Ann. chim. phys. [3] **48**, 458. — (5) Compt. rend. **100**, 456. — (6) JB. f. 1884, 302. — (7) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 166; Ann. Phys. Beibl. **9**, 635. — (8) JB. f. 1875, 140.

specifisches Drehungsvermögen besitzen als basische Salze (1). In der vorliegenden Abhandlung wird untersucht, ob die drehenden Säuren analoge Eigenschaften zeigen. Es ergab sich, daſs in wässerigen Lösungen von geringer Concentration *Podocarpinsäure* und *Chinasäure* je in der Form verschiedener Salze nahe dasselbe specifische Drehungsvermögen zeigen, oder daſs das molekulare Drehungsvermögen der Salze beider Säuren unter gleichen Concentrationsverhältnissen dasselbe ist, zweitens daſs ein Zusatz von Basis im Ueberschuſs kaum das specifische Drehungsvermögen ändert, drittens daſs der Einfluſs der Concentration bei den verschiedenen chinasauren Salzen sehr verschieden ist. — Ferner werden einige Zahlenangaben anderer Beobachter über die Drehung der *Cholalate*, *Camphorate* und *Tartrate* mit Rücksicht auf die gefundenen Gesetzmäſsigkeiten verglichen.

Die Abhandlung von W. H. Perkin über die *magnetische Circularpolarisation* der Verbindungen im Verhältniſs zu deren chemischer Constitution (2) ist auch im Journal für praktische Chemie erschienen (3).

G. Quincke (4) bestimmte die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene* des Lichts für *Schwefelkohlenstoff* und für eine Reihe anderer Substanzen unter Benutzung eines Ruhmkorff'schen Elektromagnets von genau gemessenem magnetischem Felde. Für Schwefelkohlenstoff und Natriumlicht fand Quincke : $\varrho = 4{,}409'$ bei $21{,}06^0$, $\varrho_0 = 4{,}535'$ bei 0^0. In der folgenden Tabelle I sind die Drehungvermögen verschiedener Substanzen ϱ und ihr Verhältniſs zu der Drehung des Schwefelkohlenstoffs ϱ_0 angegeben :

(1) JB. f. 1882, 196 f. — (2) JB. f. 1884, 305. — (3) J. pr. Chem. [2] **31**, 481; **32**, 523. — (4) Ann. Phys. [2] **24**, 606.

Tabelle I.

Temperatur 18 bis 20° C.

	Spec. Gewicht σ	Elektromagn. Drehungsverm. in Minuten $\frac{\varrho}{\varrho_0}$	ϱ
Faraday'sches Glas A	5,4580	1,858	8,193
Faraday'sches Glas B	4,2837	1,541	6,794
Flintglas	—	0,998	4,401
Spiegelglas	—	0,967	4,264
Quarz (senkrecht zur Axe)	—	0,410	1,805
Bernstein	—	— 0,226	— 0,997
Schwefelkohlenstoff	1,2644	1	4,409
Manganchlorür in Wasser Nr. 1	1,4190	0,466	2,055
" " " " 2	1,3339	0,400	1,763
Manganchlorür in Alkohol	1,0304	0,295	1,301
Manganchlorür in Methylalkohol	1,0860	0,444	1,957
Mangansulfat in Wasser	1,4206	0,358	1,581
Wasser	0,9983	0,311	1,373
Alkohol	0,7929	0,225	1,124
Aether	0,7152	0,254	1,119
Methylalkohol	0,7915	0,224	0,989
Eisenchlorid in Wasser Nr. 1	1,5097	— 2,880	— 12,705
" " " " 2	1,1395	+ 0,027	0,118
" " " " 3	1,0564	0,221	0,97
Eisenchlorid in Methylalkohol Nr. 1	1,524	— 3,611	— 15,92
" " " " 2	1,425	— 3,045	— 13,43
" " " " 3	1,4177	— 2,976	— 13,11
" " " " 4	1,1335	— 1,330	— 5,863
" " " " 5	0,9638	— 0,452	— 1,991
" " " " 6	0,8928	— 0,200	— 0,883

Nimmt man die elektromagnetische Drehung proportional der Menge Substanz in der Volumeinheit an, so würde für eine Lösung vom specifischen Gewicht σ, die aus G_1 g Salz und G_2 g Flüssigkeit in 100 g Lösung besteht, das Drehungsvermögen sein : $\varrho = \varrho_1 \frac{G_1\sigma}{100} + \varrho_2 \frac{G_2\sigma}{100}$, wenn ϱ_1 das specifische elektromagnetische Drehungsvermögen des Salzes, ϱ_2 das der Flüssigkeit bezeichnet. Mit Hülfe der in Tabelle I gegebenen Daten für Wasser, Alkohol und Methylalkohol wurde nach dieser Formel die specifische Drehung für einige Salze bestimmt :

Tabelle II.

Salzlösung	Spec. Gewicht σ	Proc. Salz G_1	Spec. Drehung des Salzes ϱ_1
Eisenchlorid in Wasser Nr. 1 . . .	1,5097	48,18	— 19,0
" " " " 2 . . .	1,1395	16,52	— 6,518
" " " " 3 . . .	1,0564	6,94	— 5,652
Eisenchlorid in Methylalkohol Nr. 1 .	1,524	54,07	— 20,16
" " " " 2 .	1,425	48,48	— 20,49
" " " " 3 .	1,4177	48,07	— 20,32
" " " " 4 .	1,1335	32,94	— 17,71
" " " " 5 .	0,9638	18,89	— 15,18
" " " " 6 .	0,8928	11,53	— 16,16
Manganchlorür in Wasser Nr. 1 . .	1,4190	36,97	1,408
" " " " 2 . .	1,3339	31,93	1,127
Manganchlorür in Alkohol	1,0304	23,15	1,723
Manganchlorür in Methylalkohol . .	1,0860	24,75	4,274
Mangansulfat in Wasser	1,4206	35,74	0,571

Die Werthe von ϱ_1 sind, wie die Tabelle zeigt, keineswegs constant für dasselbe Salz, sondern schwanken mit der Concentration und deren Lösungsmittel.

Lord Rayleigh (1) setzte die Bestimmung der Constanten für die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Schwefelkohlenstoff* fort (2) und erhielt nunmehr als den wahrscheinlichsten Werth derselben, entsprechend der Potentialdifferenz Eins im C.G.S-System : $\alpha_D = 0{,}04502'$ bei 18° C. (Die gewählte Längeneinheit ist 100 mal kleiner als bei Quincke.)

Auch A. Köpsel (3) hat die Constante für die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Natriumlichtes in Schwefelkohlenstoff* bestimmt, indem Er zur Strommessung sich direct des Silbervoltameters bediente und so die elektromagnetische Einwirkung des durch eine die Flüssigkeitsröhre umgebende Drahtrolle fließenden Stromes und gleichzeitig mittelst eines Halbschatten-Polarimeters die durch denselben her-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **38**, 76. — (2) JB. f. 1884, 306. — (3) Ann. Phys. [2] **26**, 456.

vorgebrachte Drehung beobachtete. Als Endresultat ergab sich für die Drehung eines unendlich langen Strahles von Natriumlicht im Schwefelkohlenstoff, bezogen auf die Einheit des elektromagnetischen Feldes bei 18° C. : $\alpha = 0{,}0419913' \pm 0{,}0000078'$.

H. Becquerel (1) bestimmte ebenfalls neuerdings die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Schwefelkohlenstoff* in absolutem Maſse. Seine Untersuchungsmethode besteht in der Benutzung eines elektrischen Stromes, der durch eine die Glasröhre mit Schwefelkohlenstoff umgebende Spirale mit vielen Windungen geleitet wird und dessen Intensität in absolutem Maſse zu messen ist. Als Resultat ergiebt sich bei der Temperatur 0° und für Natriumlicht $\alpha = 0{,}04341^0$.

A. Kundt (2) gab ferner experimentelle Beiträge zur Lösung der Frage, ob die *Drehung der Polarisationsebene des Lichts im Eisen* der jeweiligen Magnetisirung oder der magnetisirenden Kraft proportional geht. Die Versuche zeigten, daſs die Drehung nicht der magnetisirenden Kraft proportional ansteigt, sondern wie die *Magnetisirung* einen Grenzwerth erreicht, der nicht überschritten wird. Die Verdet'sche Constante (d. h. die Drehung, welche die Längeneinheit einer Substanz in einem Feld von der absoluten Intensität Eins hervorbringt) hat somit für das Eisen keine Bedeutung; vielmehr ist für dasselbe, wie für Substanzen, welche sich ähnlich verhalten *(Kobalt, (Nickel,* das Maximum der Drehung zu bestimmen. Die Versuche, über deren Details wir nicht berichten können, ergaben für die Maximaldrehung in 1 Centimeter Eisen abgerundet 200000°. — Bezüglich der negativen Drehung von Lösungen magnetischer Salze machte Kundt die Bemerkung, daſs sämmtliche bisher untersuchten chemisch einfachen Körper, sowohl die stark magnetischen als die stark diamagnetischen, eine positive elektromagnetische Rotation zeigen und daſs nur zusammengesetzte Körper negative Drehung haben.

de W. B. Brace (3) sucht in einer Abhandlung über die

(1) Compt. rend. **100**, 1374; Ann. chim. phys. [6] **6**, 145. — (2) Berl. Acad. Ber. 1885, 1055. — (3) Ann. Phys. [2] **26**, 576.

magnetische Drehung der Polarisationsebene und einige besondere Fälle der Refraction darzuthun, daſs die Drehung der Polarisationsebene in magnetischen Substanzen auf einer Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der circular-polarisirten Strahlen beruht, während man bisher dieselbe lediglich auf eine Aenderung in dem Brechungsexponenten der Substanz zurückgeführt hatte. Ein Bericht über die vorliegende Untersuchung ist ohne Erörterung ihrer theoretischen Grundlagen nicht möglich.

G. F. Fitzgerald (1) machte in einer Erwiderung auf eine Abhandlung von A. Kundt (2) einige Bemerkungen über die *Drehung der Polarisationsebene* von Licht, welches an einem Magnetpol reflectirt wird.

A. Righi (3) hat eine ausführliche experimentelle und theoretische Untersuchung über die *Drehung der Polarisationsebene* bei der Reflexion des Lichts von einem Magnetpol veröffentlicht. Er wiederholte und ergänzte die älteren Beobachtungen unter Anwendung anderer resp. verbesserter Versuchsordnungen. Ueber diese einen kurzen Bericht zu geben und die theoretische Erklärung des *Kerr'schen Phänomens* (4) kurz darzustellen, ist leider unmöglich.

Die Abhandlung von J. M. Eder (5): *spectrographische Untersuchung von Normal-Lichtquellen* und die Brauchbarkeit der letzteren zu *photochemischen* Messungen der Lichtempfindlichkeit hat wesentlich für die photographische Technik Bedeutung. Dieselbe erörtert die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von *Bromsilber*gelatineplatten und anderen photographischen Platten von der Qualität des einwirkenden Lichtes (Tageslicht, Gaslicht, Amylacetatlicht, Phosphorescenzlicht der Balmain-schen Leuchtfarbe).

S. B. Newbury (6) hat in Ergänzung der Untersuchungen von Bibra's (7) über die *Zersetzung des Silberchlorids*

(1) Phil. Mag. [5] **19**, 100; Ann. Phys. [2] **25**, 136. — (2) JB. f. 1884, 304. — (3) Ann. chim. phys. [6] **4**, 433. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 196. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **91**, 1097; Monatsh. Chem. **6**, 363; Ber. 1885, 1265. — (6) Am. Chem. J. **6**, 407. — (7) JB. f. 1875, 229.

durch das Licht Messungen vorgenommen, um den durch die Ausscheidung von Chlor verursachten Gewichtsverlust und die entsprechende Menge des niedergeschlagenen Silbers zu bestimmen. Er schliefst aus Seinen Versuchen, dafs kein Chlorür gebildet, sondern nur Chlor und metallisches Silber ausgeschieden wird.

Tiffereau (1) theilte Beobachtungen über eine directe *Einwirkung des Sonnenlichtes auf Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff*, welche sich in einer luftdicht verschlossenen Flasche befanden, mit. Die beiden Körper wurden in ein Glasgefäfs gefüllt, etwa ein Fünftel von dessen Raum einnehmend, und zwar 2 Volumtheile Säure auf ein Theil Schwefelkohlenstoff. Die sich bildenden Dämpfe von Stickstoffdioxyd, salpetriger Säure und Schwefelkohlenstoff condensiren sich in den oberen Partien des Gefäfses und bilden unter Einflufs des Lichts eine blaugrüne Flüssigkeit, welche an den Wänden herunterläuft. Allmählich färbt sich der Schwefelkohlenstoff dunkler und wird fast schwarz, während die Salpetersäure am Boden klar bleibt. Wenn dieser Zustand erreicht ist, bilden sich an den Gefäfswänden Krystalle, welche als analog den Bleikammerkrystallen des Schwefelsäureprocesses aufgefafst werden. In einem Gefäfs erhielt Tiffereau einen schwarzen Niederschlag von Kohle; in einem anderen bildeten sich die Krystalle vollkommen hell aus und erschienen kubisch.

L. Olivier (2) wurde durch den Umstand, dafs man beim *Photographiren* eine bestimmte Energie der Strahlung haben mufs, um ein gutes Bild zu bekommen, und dafs man diese Energie nicht durch die Expositionszeit bestimmen kann, veranlafst, nach einer Methode zur Regelung und Messung der *chemischen Wirksamkeit der Strahlung* zu suchen. Um stets die genügende Einwirkung zu erhalten, bringt Derselbe ein *Radiometer* vor die dunkele Kammer; wenn einmal die Tourenzahl bestimmt ist, bei welcher ein gutes Bild zustande kommt, so braucht man nur bei jedem anderen Bild, das unter denselben

(1) Bull. soc. chim. [2] **44**, 109. — (2) Compt. rend. **100**, 178.

Verhältnissen dargestellt werden soll, die Strahlung so lange einwirken zu lassen, bis diese Tourenzahl erreicht ist. — In Verbindung mit photometrischen Bestimmungen kann das Radiometer auch zu einer exacten Messung der actinischen Wirkungen benutzt werden.

J. M. Eder (1) veröffentlichte in Untersuchungen über die *chemischen Wirkungen des Lichts* quantitative Versuche über einige photochemische Reactionen. Eine wässerige Lösung von *Ferricyankalium* wurde $^1/_4$ Jahr lang in einer verschlossenen Flasche der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes ausgesetzt; es färbte sich dabei anfangs dunkelbraun, später blau. Es bildete sich ein Niederschlag von *löslichem Berlinerblau*, und aufserdem war in der Lösung Ferrocyankalium und Blausäure enthalten. Eine einprocentige Lösung zersetzte sich relativ rascher als eine achtprocentige. Gemische von Ferricyankaliumlösung mit *Zucker* oder *Oxalaten* zersetzen sich schneller im Lichte. Ein Zusatz von *Kaliumcitrat* beschleunigt ebenfalls die Lichtwirkung. Zusatz von *Bleiacetat* veranlafst eine Ausscheidung von *Ferrocyanblei*. Ein Gemisch mit *Uranoxydsulfat* ist empfindlicher als das vorige. Ferricyankalium mit *Quecksilberchlorid* ist viel lichtempfindlicher als jedes allein. — *Ferricyanammonium* ist weniger lichtempfindlich als die Kaliumverbindung und hält sich bei Lichtabschlufs sehr lange. Dagegen ist gelöstes *Nitroprussidnatrium* 20 mal lichtempfindlicher als Ferricyankalium. Zusatz von Eisenchlorid erhöht die Lichtempfindlichkeit wiederum auf das 20 fache. — Ferner wurde die Lichtwirkung auf verschiedene *Kupferverbindungen, Indigoschwefelsaures Natrium, Molybdänsäure, Chlor- und Bromwasser, Jodtinktur, alkoholische Chromatlösungen* und *Quecksilberjodür* untersucht. Die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung von Chlor- und Bromwasser und Jodtinktur erfolgt in der Reihenfolge wie sie angeführt sind, d. h. um so langsamer, je gröfser das Atomgewicht der Elemente wird. Quecksilberjodür wurde in Glasröhrchen mit feuchter Luft, trockner Kohlensäure und trockenem Stick-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 340; Monatsh. Chem. **6**, 495.

stoff eingeschmolzen. Alle drei Röhren färbten sich schwarz. Die Untersuchung gab kein freies Jod oder Jodwasserstoff, dagegen liefs sie auf freies Quecksilber schliefsen. Eder glaubt, dafs sich bei dieser Reaction *Quecksilberjodürjodid* nach der Gleichung $3 Hg_2J_2 = 2 Hg + Hg_4J_6$ bilde.

G. Daccomo (1) untersuchte in ähnlicher Weise die *Einwirkung des Lichts auf Jodoform* und fand, dafs dasselbe unter gleichzeitiger Einwirkung der Sonnenstrahlen und der Luft freies Jod ausscheidet, während sich gleichzeitig der Kohlenstoff nach der Gleichung $2 CHJ_3 + 5 O = 3 J_2 + 2 CO_2 + H_2O$ oxydirt.

J. B. Messerschmitt (2) hat *spectralphotometrische Untersuchungen über photographische Sensibilisatoren* angestellt, d. h. über solche Körper, deren Zusatz zum Bromsilber die Empfindlichkeit der photographischen Platten für die Strahlen von gröfserer Wellenlänge vermehren und mit deren Hülfe es gelingt, das ganze Spectrum vom Roth bis zum äufsersten Violett zu photographiren. Draper hat zuerst gezeigt, dafs alle Lichtstrahlen, welche auf eine Substanz chemisch wirken, von dieser absorbirt werden. Messerschmitt zeigt nun, dafs das Maximum der sensibilisirenden Wirkung nicht, wie man hiernach erwarten sollte, genau mit dem Absorptionsstreifen, welchen die Substanz bei durchgehendem Licht zeigt, zusammenfällt, sondern mehr nach Roth hin liegt, worauf schon H. W. Vogel (3) aufmerksam gemacht hat. Die untersuchten Substanzen sind : *Eosin, Cyanosin, Methyleosin, Fluorescein, Cyanin, Anilinschwarzblau, Curcuma, salpeters. Chrysanilin, Amidoazobenzol, chlorwasserstoffs. Amidoazobenzol, Diamidoazobenzol, chlorwasserstoffs. Diamidoazobenzol, schwefels. Chinin.* Die Resultate der Untersuchung veranlassen Messerschmitt, die Sensibilsatoren in drei Klassen zu theilen, 1) in solche, welche das Spectrum vom Violett her allmählich absorbiren, 2) in solche, welche nur eine gleichmäfsige, über gröfsere Theile des Spectrums sich er-

(1) Ann. chim. med. farm. [4] **2**, 214. — (2) Ann. Phys. [2] **25**, 655. — (3) JB. f. 1875, 148 f.; f. 1878, 177 f.

streckende absorbirende Wirkung, aber ein Sensibilisationsmaximum in Gelb zeigen, 3) in solche, welche einen Absorptionsstreifen und eine demselben entsprechende örtliche Steigerung der Lichtempfindlichkeit zeigen. Im Allgemeinen soll der Zusammenhang zwischen der Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisirenden Wirkung nicht erwiesen sein.

J. M. Eder (1) studirte das *Verhalten der Silberhaloïdverbindungen gegen das Sonnenspectrum* sowohl bei Gegenwart von Farbstoffen, als auch in ungefärbtem Zustande und stellte spectroskopische Messungen über den Zusammenhang der *Absorption und photographischen Sensibilisirung* an. Er machte bei dieser Gelegenheit eine große Anzahl von neuen photographischen Sensibilisatoren namhaft und bestimmte die Lage des Maximums der durch den Farbstoff bewirkten Empfindlichkeitssteigerung im weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums. Die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe zeigt bestimmte Gesetzmäſsigkeiten : Die Empfindlichkeitssteigerung gegen farbiges Licht wird durch das Absorptionsvermögen der Farbstoffe bestimmt. Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber absorbirt, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das sensibilisirte (gefärbte) Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt. Ein schmales oder breites Band der Absorption giebt ein ebensolches bei der Sensibilisirung. — Für die orthochromatische *Photographie* scheint das mit *Naphtolblau* oder Neutralblau gefärbte Bromsilber (in Form von Bromsilber-Gelatineplatten) die gröſste Bedeutung zu haben. Dasselbe besitzt von allen bis jetzt bekannten photographischen Präparaten die gröſste qualitative Empfindlichkeit für Licht von verschiedener Wellenlänge; die Lichtempfindlichkeit erstreckt sich von 360 bis 760 Millimeter Wellenlänge ohne Unterbrechung, so daſs dieselbe nicht nur die Farbenempfindlichkeit des menschlichen Auges in sich schlieſst, sondern auch noch das Ultraviolett umfaſst. — Theilt man nach dem Vorgange von Messerschmitt (S. 348) die sensibilisirenden Farbstoffe in mehrere Gruppen, so ergiebt

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 1097; Monatsh. Chem. **6**, 1, 927.

sich folgende Uebersicht : 1) Farbstoffe, welche das Spectrum vom Violett her allmählich fortschreitend absorbiren und deren sensibilisirende Wirkung sich ohne Maximum eng an die gewöhnliche photographische Wirkung anschliefst. Hierher gehören : lösliches *Berlinerblau, Poirrierblau, Anilinblau, Chrysanilin,* verschiedene *Ponceauarten, Curcuma, Neutralviolett, Chryselin, Diazoamidobenzol, Jasmin, Säureorange,* mitunter *Neutralblau* u. a. 2) Farbstoffe, bei denen nur zuweilen bei gewissen Concentrationsgraden uud Belichtungszeiten die Maxima der Sensibilisirung so schwach sind, dafs sie kaum oder gar nicht mehr kenntlich sind, welche aber im Allgemeinen einen Absorptionsstreifen und ein entsprechend nach Roth zu verschobenes Sensibilisirungsmaximum zeigen. Hierher gehören insbesondere die *Eosinfarben, Cyanosin, Methylerythrin, Phloxin, Rose bengal, Anilinroth, Naphtalinroth, Cyanin, Resorcinblau, Corallin, Bleu Coupier, Safranin, Methylviolett, Säureviolett, Methylgrün, Säuregrün,* manche *Ponceauarten* u. a.

H. W. Vogel (1) wendete sich in einer Notiz über den Zusammenhang zwischen *Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisirenden Wirkung* auf Bromsilber gegen die Bemerkung von Messerschmitt (S. 348), dafs dieser Zusammenhang nicht erwiesen sei. Er meint, dafs man die Absorption unter anderen Bedingungen als die Sensibilisation beobachte und daher scheinbare Ausnahme der von Ihm aufgestellten Gesetzmäfsigkeit constatire.

Derselbe (2) hält in einer Bemerkung über die *verschiedenen Bromsilbermodificationen und das Verhalten der Silberhaloïdsalze gegen das Sonnenspectrum* die von Eder bestrittene chemische Verschiedenheit des blauempfindlichen und indigoempfindlichen Bromsilbers (3) aufrecht und erhebt Prioritätsansprüche bezüglich der orthochromatischen Photographie.

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 527. — (2) Ber. 1885, 861. — (3) JB. f. 1883, 258.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

E. Dorn (1) theilte einige physikalische *Vorlesungsversuche* mit. Zur Demonstration der Gleichheit des Verhältnisses vom *Absorptions- und Emissionsvermögen der Wärme für zwei verschiedene Körper* wird von den beiden Gefäfsen eines Leslie'schen Differentialthermometers das eine mit Goldblatt beklebt, ebenso die eine Seite eines grofsen Becherglases. Stellt man das mit siedendem Wasser gefüllte Becherglas so zwischen die Gefäfse des Differentialthermometers, dafs Glas gegen Goldblatt und Goldblatt gegen Glas strahlt, so tritt keine Bewegung der Flüssigkeitssäule ein, während nach Drehung des Becherglases um 180° eine Verschiebung erfolgt. — Die *Interferenz des Schalles* läfst sich dadurch zeigen, dafs man eine kräftige Stimmgabel auf Resonanzkasten so in der Hand hält, dafs die Oeffnung des letzteren der Wand oder Tafel hinter dem Experimentirtisch zugewendet ist. Führt man die Stimmgabel nicht zu schnell von etwa 0,5 bis 2 m von der reflectirenden Fläche hin und wieder zurück, so ist im ganzen Zimmer ein An- und Abschwellen des Tones infolge der Interferenz der

(1) Ann. Phys. [2] **26**, 331.

directen und reflectirten Schallwellen vernehmbar. — Zu dem Tait'schen (1) Versuch, einen *Wirbelring durch einen anderen hindurchzutreiben*, benutzte Er einen Würfel von 60 cm Seitenlänge und einer Oeffnung von 15 cm Durchmesser; das Hindurchtreiben gelingt leicht, wenn mit dem paukenschlägelähnlichen Klöppel die Ringe so rasch nach einander erzeugt werden, als die Hand diefs nur auszuführen vermag. Der zweite Schlag mufs etwas kräftiger sein als der erste. — Zur Demonstration des *Arbeitsäquivalents der Wärme* hat Er den von Puluj (2) angegebenen Apparat ein wenig modificirt. — Um die *Abkühlung eines Drahtes bei elastischer Dehnung* zu zeigen, wird ein Stahldraht von etwa 0,7 mm am oberen Ende festgeklemmt, am unteren Ende eine Schale zur Aufnahme von Gewichten befestigt. Um zwei benachbarte Stellen dieses Drahts ist ein dünner Draht aus Neusilber und ein solcher aus Stahl geschlungen, deren Enden mit einem Galvanometer in Verbindung stehen, so dafs ein Thermoelement, Stahl-Neusilber, gebildet wird. Beim Auflegen der Gewichte (20 kg) zeigt das Galvanometer Abkühlung, beim Abnehmen Erwärmung an.

E. Cleminshaw (3) beschrieb einige Vorlesungsversuche über *Spectralanalyse*, unter Anwendung der Knallgasflamme und des Kalklichtes.

Ein Anonymus (4) beschrieb einen Vorlesungsversuch über *umgekehrte Verbrennung* mittelst eines Argandbrenners.

H. de Vries (5) benutzte die schon von Graham constatirte Thatsache, dafs Chlornatrium in Gelatine und Wasser gleich schnell diffundirt, zu einem Vorlesungsversuch über *Diffusion*. In eine Glasröhre von 0,5 m Länge und 5 mm Weite wird bis auf 5 cm vom oberen Ende eine 4 procentige Gelatinelösung gegossen, oder auch eine kalte Lösung von Kiesel-

(1) Vorlesungen über neuere Fortschritte der Physik, deutsche Ausgabe von Werthheim, 1877, S. 243. — (2) JB. f. 1875, 47. — (3) Phil. Mag. [5] **19**, 365. — (4) Chem. News **52**, 17. — (5) Arch. néerland. **20**, 36; Ann. Phys. Beibl. **9**, 160, Ausz. aus Maandblad voor Natuurwetensch. **11**, 118.

säure, welche durch Zusatz von Salpetersäure zu einer Lösung von kiesels.Alkali erzeugt und deren Concentration so gewählt war, daſs die Mischung 4 Proc. Kieselsäure enthielt. Nachdem die Substanzen gelatinirt waren, wurde darauf eine Lösung von Kaliumchromat oder Kupfersulfat gegossen, die Röhre mit einem Stöpsel verschlossen und das Ganze umgekehrt. Ein Vergleichsversuch wurde mit einer Röhre mit Wasser angestellt, in der sich unten die Kaliumchromatlösung befand. Die Diffusion ging in allen drei Röhren gleich schnell vor sich. Nur wenn die Gelatine viel weniger Wasser enthielt, nahm die Geschwindigkeit ab. Mit solchen Röhren läſst sich sehr schön die Langsamkeit der Diffusion, sowie, wenn verschiedene Substanzen angewendet werden, die verschiedene Schnelligkeit derselben zeigen. Stellt man zwei Röhren auf, von denen in der einen die Salzlösung oben, in der andern sich unten befindet, so läſst sich an dem gleich schnellen Vordringen in beiden die Unabhängigkeit der Diffusion von der Schwerkraft erweisen. Bringt man an die beiden Enden einer Gelatinesäule zwei miteinander einen Niederschlag bildende Substanzen, so kann man deren Diffusionsgeschwindigkeit mit einander vergleichen. — Zum Schluſs stellte Er noch die *Diffusionszeiten* (die von Kalihydrat gleich Eins gesetzt) der verschiedenen Salzgruppen und deren isotonische Coëfficienten zusammen.

	Diffusionszeit	Isoton. Coëff.
I. *Kalium*- und *Ammonium*salze mit einbasischen Säuren	1,4	3
II. *Natrium*salze mit einbasischen Säuren	1,7	3
III. *Kalium*- und *Ammonium*salze mit zweibasischen Säuren	2	3
IV. *Natrium*salze mit zweibasischen Säuren	2,45	4
V. Salze mit zweiwerthigen *Metallen* u. einbasischen Säuren	2,45	4
VI. „ „ „ „ „ zweibasischen „	4	2
VII. *Organische Verbindungen*	4	2

Die Glieder derselben Gruppe haben nicht nur dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit, sondern auch denselben *isotonischen Coëfficienten*. Die Salze mit gröſserer innerer Reibung haben auch im Allgemeinen kleinere Diffusionscoëfficienten.

Um die *Verdrängung eines Salzes durch ein anderes aus seiner Lösung* als Vorlesungsversuch zu zeigen, füllt man nach Fr. Rüdorff (1) zwei gleiche, mit Glasstöpsel zu verschliefsende Cylinder, oder auch zwei gleiche Reagircylinder zu $^2/_3$ mit einer gesättigten Lösung von Ammonium-Kupfersulfat. Zu der einen Lösung fügt man zwei Messerspitzen voll fein gepulverten Ammoniumsulfats und schüttelt tüchtig 1 bis 2 Minuten. Nach einigen Augenblicken der Ruhe ist die Lösung fast völlig farblos, jedenfalls sehr viel weniger gefärbt als die danebenstehende ursprüngliche Lösung.

H. Schiff (2) hat den Versuch von Wöhler (3), die *Absorption des Wasserstoffs durch Palladium*schwamm zu zeigen, dadurch interessanter gestaltet, dafs Er sich eines elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladium*blechs* von 1 qdm Fläche und 0,1 mm Dicke bedient. Als negative Elektrode bei mäfsig starkem Strom (etwa 1 Liter Knallgas pro Stunde) entwickelt es in den ersten 30 bis 40 Minuten absolut keinen Wasserstoff und nach einer Stunde hat es gegen 500 bis 600 ccm davon aufgenommen. Die Reduction von *Sublimat*lösung damit zeigt man am besten, indem man auf eine Ecke des mit Fliefspapier abgetrockneten Blechs einen Tropfen Sublimatlösung ausbreitet, worauf schon nach einer halben Minute die betreffende Stelle mit einem grofsen schwarzen Fleck bedeckt erscheint. Bringt man das Blech in eine Reagensröhre, verschliefst diese mit einem in eine Spitze ausgezogenen Entwicklungsrohr und erhitzt dieselbe, so kann man eine mehrere Minuten lang brennende Wasserstoffflamme erhalten und schliefslich kann der in der Röhre zurückgebliebene Wasserstoff noch unter Verpuffung verbrannt werden. Besonders interessant ist die Demonstration der Be- und Entladung eines 0,5 mm dicken *Palladiumdrahts*, oder besser eines aus einer Legirung von 3 Thln. Palladium mit 1 Thl. *Platin* verfertigten. An eine U-Röhre mit Glasfufs wird an dem einen Schenkel eine aus Draht verfertigte Hebel-

(1) Ber. 1885, 1162; Ann. Phys. [2] **26**, 335. — (2) Ber. 1885, 1727. — (3) JB. f. 1876, 300.

vorrichtung mittelst Drahtklemmen, an dem andern in gleicher Weise ein aufrecht stehender dicker Metalldraht befestigt, auf welchem sich eine Polschraube bewegt. Der Palladiumdraht wird an den kürzeren, über der Mündung der U-Röhre befindlichen Hebelarm angehängt, durchläuft die U-Röhre, wird dann straff angezogen, so dafs der längere Hebelarm sich genau horizontal stellt und zugleich mit dem negativen Polende der Batterie festgeklemmt. Das positive Polende besteht aus einem Kupferdraht, an welchem rechts und links zwei nicht zu dünne Platindrähte angelöthet sind, welche in die beiden Schenkel der U-Röhre hineingehängt werden, so dafs sie den Palladiumdraht nicht berühren. An dem längeren Hebelarm ist eine gröfsere Stellschraube als Laufgewicht beweglich verstellbar; der Hebel selbst wird durch einen aufgesteckten Strohhalm verlängert und dessen Ende mit einem auf einem weifsen Papierstreifen befindlichen schwarzen Strich eingestellt. Schon nach wenigen Minuten ist die Wirkung des Stroms deutlich erkennbar und nach 20 Minuten ist eine 15 bis 20° betragende Senkung erreicht. Man entfernt dann das Laufgewicht und zeigt dann mittelst Umkehrung des Stroms die eintretende Verkürzung bei Abgabe von Wasserstoff.

F r. M a r e c k (1) beschrieb einige einfacheren Vorlesungsversuche für Schulen. Zur *Demonstration des Bleikammerprocesses* bedient Er sich einer 10 bis 15 Liter fassenden Flasche, mit am Boden befindlichem Tubulus, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung ist die zur Einführung des Wasserdampfs dienende Röhre hindurchgesteckt, während die in der zweiten Bohrung befindliche Röhre zunächst mit einem zur Aufnahme der Salpetersäure bestimmten kugelförmigen Gefäfs, dann weiterhin mit dem die schweflige Säure entwickelnden Apparat verbunden ist. Die Oeffnung der grofsen Flasche ist mit einem Gummistopfen verschlossen, in welchem ein Ableitungsrohr angebracht ist, durch das die entweichenden Gase in den den Coaksthurm repräsen-

(1) Chem. Centr. 1885, 257.

tirenden Trockencylinder gelangen. — Bei der *Darstellung des Stickoxyduls durch Reduction der Salpetersäure mittelst Zink* muſs, wenn Stickoxydul erhalten werden soll, zu dem granulirten Zink concentrirte Salpetersäure in kleinen Portionen zugesetzt werden, wobei jedesmal eine stoſsweise Gasentwicklung stattfindet. Man leitet das Gas durch eine mit concentrirter Eisenvitriollösung beschickte Wasserflasche, und erhält so in kurzer Zeit einige Cylinder mit Stickoxydul gefüllt. In der Zinklösung läſst sich überdieſs die Gegenwart von Ammoniaksalzen demonstriren. Bei länger dauernder Einwirkung erhält man manchmal ein Gas, welches aus reinem Stickstoff besteht. — Um die *Absorption des Ammoniaks und des Chlorwasserstoffs durch Wasser* zu zeigen, bedient Er sich einer pipettenartig erweiterten Röhre, welche an ihrer Spitze durch eine 1 cm hohe Quecksilberschicht, die sich in einem Becherglas befindet, abgeschlossen ist. Man leitet nun solange Ammoniak resp. Chlorwasserstoff durch den Apparat, bis alle Luft verdrängt ist, füllt in das Becherglas mit Lackmus gefärbtes Wasser und stellt den Contact mit dem Wasser durch Heben der Spitze über die Quecksilberoberfläche her.

A. Mermet (1) bemerkte, daſs die von V. Meyer (2) und Ladenburg (3) als Vorlesungsexperiment beschriebene Darstellung des *Unterchlorigsäureanhydrids* schon seit mehr als 10 Jahren von Ihm in den Vorlesungen über allgemeine Chemie ausgeführt worden sei.

Allgemeines.

E. Pollacci (4) hat die mächtige oxydirende Wirkung, welche manche *Hyperoxyde*, wie *Blei-* und *Manganhyperoxyde*

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 325. — (2) JB. f. 1883, 264. — (3) JB. f. 1884, 313. — (4) Ann. chim. med. farm. [4] **2**, 214.

ausüben, näher untersucht. — Er hebt die Bedeutung derselben für hygieinische und therapeutische Zwecke sowie für die Landwirthschaft hervor.

A. Müntz (1) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs bei der durch niedere Organismen hervorgerufenen *Salpeterbildung*, *Jodmetalle in Jodate* verwandelt werden. Es ergiebt sich daraus, dafs auch die jods. Salze in dem *Chilisalpeter* im Laufe der Nitrification auf Kosten vorhandener Jodmetalle entstanden sein dürften.

L. Henry (2) hat sich in einer längeren Abhandlung mit der *Zusammensetzung der Metalloxyde*, für welche ja bekanntlich eine exacte Molekulargewichtsbestimmung durch die Dampfdichte nicht möglich ist und für welche somit genauere Anhaltspunkte über ihre Molekulargröfse fehlen, beschäftigt. Auf Grund eingehender theoretischer Betrachtungen, welche übrigens keine wesentlich neuen Gesichtspunkte enthalten, gelangt Er zu dem Ergebnifs, dafs die Metalloxyde vorwiegend polymer sind. Der Inhalt der ca. 37 Druckseiten umfassenden Abhandlung läfst sich kurz in Folgendem zusammenfassen. Vergleicht man die Oxyde mit den Chloriden, so findet man, dafs die letzteren schmelzbar und meistens auch flüchtig sind, während die entsprechenden Oxyde sich durch ihre absolute oder wenigstens relative Festigkeit und Feuerbeständigkeit auszeichnen. Dieser Unterschied wird vorzugsweise bei den Oxyden und Chloriden der positiven Metalle bemerkt, und scheint um so gröfser zu sein, je gröfser die *Valenz* des Metalls ist. Da nun die Eigenschaften der Verbindungen in inniger Beziehung stehen müssen zu denen ihrer Bestandtheile, so mufs das Verhalten der Metalloxyde und Chloride im Vergleich mit Sauerstoff und Chlor besonders überraschen. Da Sauerstoff flüchtiger ist als Chlor, so müfsten auch die Oxyde flüchtiger sein als die Chloride. In der That zeigen sich diese Schlufsfolgerungen verwirklicht bei Verbindungen wie Schwefeldioxyd und Thionylchlorid $SOCl_2$, Kohlendioxyd und Tetrachlormethan, Phosphoroxychlorid und

(1) Compt. rend. **100**, 1136. — (2) Phil. Mag. [5] **20**, 81 bis 117.

Phosphorpentachlorid. Dagegen ist bei den Metalloxyden gerade das Gegentheil der Fall. Der Grund dieser Erscheinung liegt nach Ihm darin, daſs man die Formeln der Oxyde gar nicht mit denen der Chloride vergleichen kann. Die Formeln der Chloride sind, da sie gewöhnlich ohne Zersetzung vergasbar sind, abgeleitet aus der Bestimmung ihrer Dampfdichte; bei den Metalloxyden aber, da sie feuerbeständig sind, trifft dies nicht zu. Es sind rein empirische Formeln. Die Grundlage für die Formeln der Oxyde ist eine ganz andere als für die Formeln der Chloride. Die mit den Chloriden vergleichbaren Oxyde RO_x sind meistens unbekannt, wir kennen nur die polymeren Oxyde $n(RO_x)$, wo n eine verhältniſsmäſsig groſse Zahl ist. Als Beweis für die *Polymerie* der Oxyde führt Er das leichte Additionsvermögen derselben, die Leichtigkeit mit welcher sie Verbindungen überhaupt und daher auch unter sich eingehen, an. Ferner spricht schon ihre Bildung aus den Hydroxyden und ihren Salzen für die polymere Natur derselben. Einen sehr überzeugenden Beweis für die Polymerie der Metalloxyde liefert lerner ihre Dichte, welche in der Regel gröſser ist als die ihrer Hydrate, selbst der Carbonate und der entsprechenden Chloride. Wie groſs der Coëfficient n bei den polymeren Oxyden sei, läſst sich vorderhand nicht ermitteln; soviel scheint jedoch festzustehen, daſs diese Zahl eine groſse ist, wenn er auch für die verschiedenen Oxyde sehr verschieden sein mag. Der Grund dieser Polymerie ist in der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs zu suchen; da derselbe seine beiden Valenzen nicht mit den entsprechenden eines Metallatoms, sondern mit zwei Atomen ausgleicht, so können längere Ketten oder Ringe entstehen. Zum Schluſs giebt Er noch eine Classification der Oxyde je nach den Aenderungen, welche sie bei Einwirkung der Wärme erleiden. A) Normale oder regelmäſsige Oxyde, welche auch im Molekulargewicht den Chloriden entsprechen, z. B. SO_2, CO_2, NO, N_2O, CO. B) Polymere Oxyde, deren Moleküle aus n normalen Molekülen aufgebaut sind. Dieselben können in folgende Abtheilungen gebracht werden. 1) Flüchtige Oxyde, welche beim Erwärmen vollständig in die normalen Moleküle zerfallen,

z. B. SO_3, OsO_4, oder zunächst nur unvollständig depolymerisirt werden und sich erst allmählich vollständig zerlegen, z. B. N_2O_4. 2) Flüchtige Oxyde, welche bei den bis jetzt angewandten Temperaturen nur unvollständig depolymerisirt werden, z. B. $(As_2O_3)_n$. 3) Oxyde, welche nicht depolymerisirt werden können, weil sie überhaupt feuerbeständig sind, z. B. SiO_2, CaO, MgO, SnO_2, oder weil sie beim Erwärmen sich zersetzen, z. B. Ag_2O, HgO, CrO_3. Ob wir solche Oxyde jemals im normalen Zustand erhalten werden, weifs man nicht. Um sie darzustellen, müssen wir zweifellos unter ganz anderen Bedingungen arbeiten, als wir sie gewöhnlich benutzen.

A. Piccini (1) machte einige allgemeinere Bemerkungen über die *Peroxyde* vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds, welche sich besonders gegen die von Brauner (2) dem *Didym* zugewiesene Stellung unter den Elementen richten. Obwohl z. B. von der *Titansäure* ähnliche Fluorverbindungen wie von der Wolfram- und Molybdänsäure, nämlich RO_2Fl_2, sich ableiten, so zeigen die Titanverbindungen trotz vorhandener Analogien ganz bestimmte Unterschiede in ihrem Verhalten. So entfärbt *Fluorwasserstoffsäure* die Lösungen der *Titanoxyfluoride* und führt sie auf die einfache Form TiF_4 zurück : $TiO_2F_2 + 2HF = TiF_4 + H_2O_2$, d. h. das Titan kann keine Verbindung TiX_6 geben, wenn nicht Sauerstoff eintritt. Dieses Verhalten und die Reduction des Kaliumpermanganats sind charakteristisch für die Peroxyde, die nicht durch Oxydation entstehen, und die daher besondere, gewissermafsen aufserhalb der Grenze stehende Verbindungsformen darstellen. Derartige Verbindungen können daher nicht zur Classificirung der Elemente dienen, wie es z. B. von Brauner bezüglich des Didyms geschehen ist. Das *Didympentoxyd*, welches als Beweis für die Pentavalenz des Didyms angeführt ist, ist ein Oxyd des Wasserstoffhyperoxydtypus. Es giebt mit Salzsäure Wasserstoffhyperoxyd und reducirt Permanganatlösung unter Sauerstoffentwicklung. Das Didympentoxyd läfst sich

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 255, Ausz. aus Atti d. Acc. d. Lincei 1885, 82 bis 85. — (2) JB. f. 1882, 21, 285.

nicht mit dem Wismuthpentoxyd vergleichen, wie es von Brauner geschehen ist, denn das letztere entsteht durch Einwirkung von unterchlorigs. Alkalien, während keines derjenigen Peroxyde, welche Wasserstoffhyperoxyd geben, auf solche Weise dargestellt werden kann. Das *Wismuthpentoxyd* giebt kein Wasserstoffhyperoxyd, reducirt nicht Permanganatlösung, aufserdem sind neuerdings von Hoffmann (1) Wismuthverbindungen des Typus $2\,BiO_3H\,.\,nBi_2O_5$ dargestellt worden, welche den Vanadin- und Niobverbindungen entsprechen. Das Wismuth hat somit, wenn auch nur schwache, saure Eigenschaften, wie sie seiner Stellung im periodischen System entsprechen. Diefs alles gilt aber nicht für das Didym. Nimmt man dasselbe als höheres Homologes des Niobs an, so mufs das Didym allerdings weniger saure Eigenschaften zeigen als das Niob, nicht aber als das Tantal, das einige Oxysalze, sowie dem Pentoxyd entsprechende Fluoroxy- und Fluorsalze bildet, während von dem Didympentoxyd derartige Verbindungen nicht erhalten werden konnten. Aufser dem Atomgewicht besitzt man daher keine anderen Gründe, welche dem Didym seine Stelle in der fünften Gruppe des periodischen Systems anweisen.

E. Divers (2) hat eine ausführliche Abhandlung über *ungesättigte Sauerstoffsalze* und über die Reaction des *Phosphoroxychlorids* mit *Sulfiten* und *Nitriten* veröffentlicht. Für die Ansicht, dafs die *schwefligs. Salze* sich von einem zwei Hydroxyle enthaltenden Hydrat $SO(OH)_2$ ableiten, ist die angeblich von Carius (3) gemachte Beobachtung, dafs dieselben mit Phosphorpentachlorid Thionylchlorid geben, nicht beweisend, denn auch die äthylsulfons. Salze geben mit Phosphorpentachlorid Thionylchlorid. In diesem Fall bildet sich zuerst Aethyl-

(1) JB. f. 1884, 440. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 205. — (3) Die Angabe, dafs Carius diese Beobachtung gemacht habe, findet sich in Watt's Dictionary of Chemistry **5**, 542; das dabei stehende Citat, Ann. Chem. **70**, 297, entspricht jedoch gar keiner Abhandlung von Carius, sondern einer solchen von Kremers über *schwefligs. Phosphorchlorid*, welches sich als ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid herausgestellt hat.

sulfonsäurechlorid und dieses zersetzt sich langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen in Chloräthyl und schweflige Säure, welche letztere mit überschüssigem Phosphorpentachlorid Thionylchlorid liefert. Das Sulfit braucht daher nicht das Salz einer dihydroxylirten Säure zu sein, sondern kann ebenso gut als sulfons. Salz aufgefaſst werden. Es bildet sich dann als Uebergangsproduct ein chlorsulfons. Salz $ClSO_2M$, welches sich sofort in Chlormetall und Schwefeldioxyd zersetzt, das mit Phosphorpentachlorid Thionylchlorid zu liefern vermag. Viel entscheidender für die Beurtheilung der Constitution der Sulfite ist die Anwendung des Phosphoroxychlorids, welches anscheinend nur auf den als Hydroxyl vorhandenen Sauerstoff einzuwirken vermag. Er hat daher in Gemeinschaft mit Tetsukichi Shimidzu die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die *Sulfite* des *Blei's*, *Calciums* und *Natriums* genauer untersucht, konnte jedoch in keinem Falle Thionylchlorid oder ein anderes Oxychlorid des Schwefels erhalten. Die Sulfite blieben meistens unverändert, oder wurden theilweise in Schwefeldioxyd, Metallchlorid und -phosphat umgewandelt. Die Reaction erfolgt daher unzweifelhaft nach der Gleichung : $3 NaSO_2ONa + POCl_3 = 3 NaCl + PO_4Na_3 + 3 SO_2$. Es ist jedoch wahrscheinlich, daſs wenn absolut trockenes Sulfit und ganz reines Phosphoroxychlorid auf einander einwirken, überhaupt keine Reaction eintritt. Für die Annahme, daſs die *Sulfite* nach MSO_2OM und nicht nach $SO(OM)_2$ zusammengesetzt sind, spricht ferner das Verhalten derselben in der Hitze, wobei sie in Sulfat und Schwefelmetall zerfallen, sowie das von Geuther (1) beobachtete Verhalten des *Kaliumhydrosulfits*, $KHSO_3$, welches bei 190° unter Austritt von Wasser und Schwefeldioxyd in 2 Mol. Sulfat und 1 Mol. Thiosulfat zerfällt; ein Verhalten, das unzweideutig dafür spricht, daſs das Metall theilweise in directer Verbindung mit dem Schwefel sich befindet. Diese Reaction findet wahrscheinlich in der Weise statt, daſs sich das saure Sulfit zuerst in neutrales Sulfit, Wasser und Schwefeldioxyd zerlegt, und daſs

(1) JB. f. 1884, 339.

das neutrale Sulfit sich mit dem Schwefeldioxyd zu Thiosulfat umsetzt, entsprechend den beiden folgenden Gleichungen: $6KHSO_3 = 3K_2SO_3 + 3SO_2 + 3H_2O$ und $3K_2SO_3 + SO_2 = 2K_2SO_4 + K_2S_2O_3$. Um die Genauigkeit dieser Annahme zu prüfen, erhitzte Er trockenes Natriumsulfit in trockenem Schwefeldioxyd. Für sich auf 190° erhitzt bleibt das Natriumsulfit unverändert; im Schwefeldioxydgas unter Ausschlufs der Luft auf 190° erhitzt, beobachtet man ein geringes Sublimat von Schwefel, während genügend Schwefel mit dem Sulfit gemengt bleibt, um die Lösung desselben milchig erscheinen zu lassen. Ferner hat sich ein wenig Thiosulfat gebildet und aufserdem ist eine erhebliche Vermehrung des ursprünglich im Sulfit enthaltenen Sulfats eingetreten. Daraus ergiebt sich, dafs ein alkalisches Sulfit schon in mäfsiger Hitze Schwefeldioxyd zersetzt, sich des Sauerstoffs desselben bemächtigt, während der Schwefel sich abscheidet oder mit dem überschüssigen Sulfit zu Thiosulfat sich verbindet. Gegen das Vorhandensein von zwei Hydroxylsauerstoffen in den Sulfiten spricht ferner ihr Verhalten gegen Chininlösungen. Nach Stokes (1) geben die Halogenwasserstoffsäuren mit Chinin nicht nur keine fluorescirende Salze, sondern sie verhindern auch die Fluorescenz eines Salzes dieser Base mit einer Sauerstoffsäure. Sulfite und schweflige Säure einer schwefels. Lösung des *Chinins* zugesetzt, heben sofort die Fluorescenzerscheinungen auf. Weiter kann gegen die Constitution der Sulfite als $SO(OM)_2$ die Existenz von *Doppelsulfiten des Silbers* angeführt werden, da Doppelsalze des Silbers mit Säuren, welche nur Hydroxylgruppen enthalten, nicht existiren. Ein anderer Grund gegen diese Formel ist die Bildung der Körper aus dem *Natriumhyposulfat* $Na_2S_2O_6$, dem *Trithionat* $Na_2S_3O_6$, dem *Thiosulfat* $Na_2S_2O_3$ durch Einwirkung von Natrium, an welche sich noch die von Ihm und Haga (2) beobachtete Reaction: $NaSO_3N_2O_2Na$ (Natriumnitrososulfat) $+ 2Na = Na_2SO_3 + Na_2N_2O_2$ (Natriumhyponitrit) anreiht. Für die Formel der Sulfite als MSO_2OM ent-

(1) JB. f. 1869, 171. — (2) Dieser JB. S. 421.

scheidend ist auch das Verhalten des *Schwefeldichlorids* und des *Jods* gegen die *Sulfite* allein, oder gegen Gemenge derselben mit Natriumsulfid und Natriumthiosulfat : $2\,NaSO_2ONa + SCl_2 = (NaSO_3)_2S + 2\,NaCl$; $NaSO_3Na + Na_2S + J_2 = NaSO_3SNa + 2\,NaJ$; $NaSO_3Na + NaSO_3SNa + J_2 = (NaSO_3)_2S + 2\,NaJ$ sowie die vielfachen Beziehungen, welche zwischen den organischen sulfon- und sulfins. Salzen existiren. Wenn auch die sulfons. Salze von den Sulfiten durch ihre Unveränderlichkeit und Nichtoxydirbarkeit, sowie durch ihre Unfähigkeit sich mit Schwefel zu verbinden, sich unterscheiden, so ist dieser Unterschied mehr durch die Zusammensetzung als durch die Constitution bedingt. Die Verbindung eines organischen Radicals mit dem Schwefel hat die Beständigkeit wesentlich erhöht, wie diefs auch bei den Alkylsulfiden im Gegensatz zu den Metallsulfiden, bei den Sulfonen im Gegensatz zu den sulfins. Salzen der Fall ist. — Zum Schlufs behandelte Er noch die Frage nach der *Valenz des Schwefels* und kam auf Grund ausführlicher Betrachtungen, auf welche hier nur verwiesen werden kann, zu dem Ergebnifs, dafs der Schwefel auch in seinen Sauerstoffverbindungen nur vierwerthig auftritt, und dafs in denselben ein Doppelatom des Sauerstoffs als Radical angenommen werden mufs. — In ähnlicher Weise sucht Er auch für die *Nitrite* darzuthun, dafs dieselben das Metallatom nicht an den Sauerstoff, sondern an das Stickstoffatom direct gebunden enthalten. Als Beweise führt Er die Existenz der Cyanate, der Salze von Säuren der Harnsäuregruppe, die Metallcyanamide u. s. w. an, bei welchen eine solche Verbindung factisch existirt. Weiter spricht dafür die Bildung der Nitroäthane mittelst Alkyljodiden und Metallnitriten; dann die Oxydirbarkeit der salpetrigen Säure und der Metallnitrite, die nur möglich, weil in ihnen unoxydirtes Metall enthalten ist, und endlich als Experimentum crucis die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Nitrite, wobei kein Oxychlorid des Stickstoffs, sondern nur Stickstofftrioxyd neben Metallchlorid und -phosphat erhalten wird. Als Beweise für die Annahme, dafs die Nitrite keine Sauerstoffsalze sind, sprechen nach Ihm : die Chininprobe, insofern als die Nitrite,

wie die Sulfite (S. 362) die Fluorescenz der sauren Chininsulfatlösung aufzuheben vermögen; zweitens das Verhalten der Metalle der Silbergruppe und ihrer Nitrite gegen Salpetersäure, weil jene nicht im Stande sind, den Wasserstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu verdrängen. Nach den Versuchen von Russel (1) löst sich Silber nur in solcher Salpetersäure, welche niedere Stickstoffoxyde enthält. Das Silber, welches nicht im Stande ist, den Wasserstoff von Sauerstoff loszulösen, trennt ihn von dem Stickstoff. Noch einen anderen Beweis von der Haloïdsalznatur der Nitrite findet sich in der Abhandlung von Russel (1), da hierin von Demselben constatirt wurde, daſs während des Lösens des Silbers in Salpetersäure, salpetrigs. Silber theils in Krystallen sich abscheidet, theils in Lösung sich befindet, was angesichts der leichten Zersetzbarkeit der Nitrite nur durch die Eigenschaft des Silbers, sich mit Stickstoff fester zu verbinden als mit Sauerstoff, erklärt werden kann. Enthalten aber die Nitrite das Metallatom nicht an Sauerstoff gebunden, so ist auch kein Grund vorhanden, den *Stickstoff* gegen Sauerstoff immer fünfwerthig anzunehmen. Mit dreiwerthigem Stickstoff hätte man aber in den Nitriten, wie in den die Nitrogruppe NO_2 enthaltenden Verbindungen überhaupt, ähnlich wie bei den Schwefelsauerstoffverbindungen das Doppelatom Sauerstoff -O-O- als Radical zu Grunde zu legen.

M. Traube (2) hat in Fortsetzung Seiner (3) Versuche über das Wasserstoffhyperoxyd eine Reihe von Beobachtungen mitgetheilt, welche die *Mitwirkung des Wassers bei langsamen Verbrennungsprocessen* betreffen. Daſs die Oxydation unedler *Metalle* durch Luft bei Gegenwart von Wasser wesentlich beschleunigt wird, ist eine längst bekannte Thatsache, ohne daſs hierfür eine bestimmte Erklärung gegeben worden wäre. Nach der von Ihm (4) schon früher gemachten Annahme sprechen die bei dieser Mitwirkung des Wassers auftretenden Erscheinungen, insbesondere die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds dafür, daſs nicht die Moleküle des Sauerstoffs, sondern die des Wassers

(1) JB. f. 1874, 289. — (2) Ber. 1885, 1877. — (3) JB. f. 1882, 218; f. 1883, 265. — (4) JB. f. 1882, 219.

gespalten werden. Würde der Sauerstoff durch unedle Metalle direct aufgenommen, so müſsten Oxyde entstehen. Bilden sich dagegen Hydroxyde, so ist damit schon der Beweis von der Zersetzung des Wassers geliefert. Nach Seinen mit *Zink*, *Blei* und *Eisen* angestellten Versuchen entstehen hierbei in der That die Hydroxyde, nicht die Oxyde. Ersetzt man das Wasser durch absoluten Alkohol, so ist bei den genannten Metallen eine Oxydation nicht zu beobachten, in 10 Proc. Wasser enthaltendem Alkohol geht die Oxydation langsam, in 50 procentigem ebenso rasch wie in reinem Wasser von statten. Besondere Vorsicht erforderten die Versuche mit *Palladiumwasserstoff*, um zu zeigen, daſs auch bei diesem die Oxydation von der Gegenwart des Wassers abhängig ist. Es handelte sich hier darum, gleich von Anfang an jede Spur von Wasser auszuschlieſsen, weil sonst die Oxydation, durch die Gegenwart von Wasser einmal eingeleitet, rasch fortschreitet, da im Verlauf derselben fortwährend neue Mengen Wasser entstehen. Indem Er das mit Wasserstoff beladene Palladiumblech einige Stunden in Schwefelsäure eingetaucht verweilen lieſs und dann dasselbe rasch in eine mit 45 ccm Luft und 15 ccm Schwefelsäure gefüllte und durch Schwefelsäure abgeschlossene Absorptionsröhre einführte, vermied Er diese Fehlerquelle und konnte constatiren, daſs innerhalb 2 Tagen eine Verminderung des Luftvolumens nicht eintrat. Palladiumwasserstoff oxydirt sich daher im Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser nicht. Daſs der Palladiumwasserstoff von der concentrirten Schwefelsäure etwas angegriffen und grau gefärbt wird, kann die Beweiskraft des Versuchs nicht abschwächen, denn sowie die Schwefelsäure verdünnt wird, tritt die Absorption des Sauerstoffs ein. Auſserdem kann man auch die Schwefelsäure durch eine syrupdicke Lösung von Phosphorpentoxyd, durch welche die Oberfläche des Palladiumwasserstoffs nicht verändert wird, ersetzen, ohne daſs eine Absorption des Sauerstoffs eingetreten wäre. Weitere Versuche zeigten ihm, daſs bei Abschluſs des Sauerstoffs *Zink*, *Blei* und *Eisen* das Wasser nicht zu zersetzen vermögen und daſs auch das Wasserstoffpalladium unter luftfreiem Wasser kein Gas entwickelt.

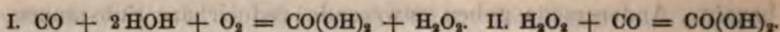
Der Sauerstoff ist somit an der Zerlegung des Wassers activ betheiligt und es liegt hier eine jener Reactionen vor, die sich zwischen drei Körpern abspielt. Es bleibt hier nun keine andere Annahme übrig, als daſs die Moleküle des Sauerstoffs Verwandtschaft zum Wasserstoff des Wassers ausüben und daſs die Zerlegung des letzteren durch ein Metall nach der Gleichung : $Zn + 2 HOH + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$ geschieht. Uebereinstimmend damit entsteht neben Zinkhydroxyd stets Wasserstoffhyperoxyd. Damit ist aber gleichzeitig die Constitution des *Wasserstoffhyperoxyds* aufgeklärt. Dasselbe ist nicht eine höhere Oxydationsstufe des Wassers, sondern eine Verbindung des Sauerstoffmoleküls mit Wasserstoff. Das entstehende Wasserstoffhyperoxyd kann sich aber in gröſserer Menge nicht anhäufen, weil es durch die verbrennlichen Körper in einem zweiten Processe zerstört wird : $Zn + O_2H_2 = Zn(OH)_2$. Die Menge des Wasserstoffhyperoxyds hängt demnach von der mehr oder weniger groſsen Energie ab, mit welcher der verbrennliche Körper das im ersten Stadium entstandene Wasserstoffhyperoxyd wieder zerstört. Verhältniſsmäſsig viel Hyperoxyd geben die *Amalgame* des *Zinks* und *Blei's*; beim *Eisen* ist das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd nicht zu beobachten, wendet man es aber amalgamirt an, so gelingt der Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds. Er weist hierbei auf eine bemerkenswerthe Beziehung im Verhalten der Metalle gegen Wasser und Sauerstoff einerseits und gegen Wasserstoffhyperoxyd andererseits hin. Sämmtliche Metalle, welche bei Gegenwart von Sauerstoff Wasser zerlegen, besitzen auch die Fähigkeit mit Wasserstoffhyperoxyd Hydroxyde zu bilden. Diejenigen Metalle, welche wie die *Edelmetalle* und *Kupfer* das Wasser nicht zerlegen, zersetzen das Wasserstoffhyperoxyd, ohne sich selbst mit den freiwerdenden Hydroxylen zu verbinden. Selbst das Eisen, welches bekanntlich in einer alkalischen Lösung nicht rostet, widersteht auch in einer solchen der Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds und zerlegt es in Wasser und Sauerstoff. — Schlieſslich besprach Er wiederholt die Hypothese von der *Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds* durch Oxydation mittelst activer Sauerstoff-

atome(1) und suchte deren Unhaltbarkeit nachzuweisen. Würden die Sauerstoffatome zuerst gespalten und würde diese Spaltung der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds vorangehen, so müſste dieſs von der Anwesenheit des Wassers unabhängig sein. Das Wasser ist ein durchaus unoxydirbarer Körper, die kräftigsten Oxydationsmittel, wie Uebermangansäure, Ozon, sind auſser Stande, Wasser zu Hyperoxyd zu oxydiren. Bei den Processen der langsamen Verbrennung werden Sauerstoffatome überhaupt nicht frei, denn anwesende leicht oxydable Substanzen, wie Indigblauschwefelsäure, Ammoniak, Kohlenoxyd, bleiben bei der langsamen Verbrennung, z. B. des Zinks unverändert. Eine scheinbare Ausnahme macht Palladiumwasserstoff, indem er die Oxydation des Jodkaliums und Kohlenoxyds bewirkt, was jedoch auf den katalytischen Eigenschaften des Palladiums beruht. Andererseits geben anwesende reducirbare Substanzen, wie Kaliumnitrat, sogar Sauerstoff ab. Man käme daher zu der sonderbaren Folgerung, daſs freie Sauerstoffatome ausschlieſslich nur Wasser oxydiren, leicht oxydable Körper aber nicht, und daſs sie auf desoxydable Körper sogar reducirend wirken. Wasserstoffhyperoxyd wird gerade durch nascirenden Sauerstoff und kräftig wirkende Oxydationsmittel zerstört. In dem Auftreten des Wasserstoffhyperoxyds bei der langsamen Verbrennung liegt daher ein directer Beweis gegen das Vorhandensein *nascirender Sauerstoffatome.*

Eine zweite Mittheilung (2) Desselben behandelt die Mitwirkung des Wassers bei der *Verbrennung des Kohlenoxyds* und das Auftreten von *Wasserstoffhyperoxyd* bei dieser Verbrennung. In Bestätigung der von Dixon (3) gemachten Beobachtung, daſs eine vollkommen trockene Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch glühende Platindrähte noch durch elektrische Funken zur Explosion gebracht wird, hat Er gefunden, daſs bereits brennendes Kohlenoxyd in trockener Atmosphäre sofort erlischt. Führt man in eine 1 bis 2 Liter fassende Flasche, deren Wände mit concentrirter

(1) JB. f. 1883, 265. — (2) Ber. 1885, 1890. — (3) JB. f. 1882, 249.

Schwefelsäure benetzt sind, eine Kohlenoxydflamme, so erlischt die Flamme bald, auch bei Anwendung von reinem Sauerstoff, während in einer mit Wasser benetzten Flasche das Kohlenoxyd ruhig weiter brennt. Die Erklärung von Dixon, daſs Kohlenoxyd das *Wasser* zerlege und daſs dann der freigewordene Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbinde, ist jedoch nicht richtig, denn diese Zerlegung findet selbst bei hoher Temperatur nicht statt; im Gegentheil wird Kohlendioxyd durch Wasserstoff bei Glühhitze zu Kohlenoxyd reducirt. Die Mitwirkung des Wassers besteht vielmehr darin, daſs es wie be der langsamen Verbrennung unedler Metalle (S. 364) unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerlegt wird. Kohlenoxyd, das für sich allein das Wasser nicht zu zerlegen vermag, bewirkt diese Zerlegung unter Mitwirkung des Sauerstoffs:



I. $CO + 2HOH + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2$. II. $H_2O_2 + CO = CO(OH)_2$.

Das nach diesen Gleichungen intermediär entstehende Wasserstoffhyperoxyd läſst sich unter gewöhnlichen Umständen schwer nachweisen. Bringt man jedoch die Kohlenoxydflamme mit Wasser in Berührung, so giebt sie an dasselbe so reichlich Wasserstoffhyperoxyd ab, daſs mit Kaliumpermanganat, Jodzinkstärke und Eisenvitriol, Chromsäure und Aether die intentivsten Reactionen erhalten werden. Auch hier ist die Annahme, daſs der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle vorangehe, nicht zulässig, denn Kohlenoxyd und Sauerstoff ohne Wasser wirken nicht aufeinander ein. Da das nach obigen Gleichungen entstehende *Kohlensäurehydrat* wieder in Anhydrid und Wasser zerfällt, wodurch die im ersten Stadium zerlegten zwei Wassermoleküle wieder regenerirt werden, so ist erklärlich, daſs eine minimale Menge Wasser hinreicht, die Verbrennung unbegrenzter Mengen Kohlenoxyd zu vermitteln. Das Wasser spielt hier in ausgezeichneter Weise die Rolle einer sogenannten Contactsubstanz.

In einer dritten Abhandlung suchte Traube (1) die naheliegende

(1) Ber. 1885, 1894.

Frage zu entscheiden, ob nicht bei der *Verbrennung des Wasserstoffs* ähnliche Verhältnisse stattfänden, wie bei der des Kohlenoxyds. Nach Dixon explodiren Gemenge von Wasserstoff und *Luft* stets, auch wenn sie noch so vollständig getrocknet waren. Nach Seiner Ansicht ist jedoch dieses Resultat für Ihn nicht entscheidend, da es unmöglich scheint, das Wasser vollkommen auszuschliefsen. Schon die Platindrähte bedingen die Bildung von Spuren Wasser. Sind aber an der Ursprungsstelle nur einige Moleküle Wasser vorhanden, so werden dieselben zur Fortpflanzung der Entzündung genügen, da der Wasserstoff bei seiner Verbrennung selbst Wasser erzeugt. Dafs das bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Sauerstoff sich niederschlagende Wasser Hyperoxyd enthält, ist schon von Schuller (1) nachgewiesen worden. Der von Diesem beobachtete günstigere Einflufs bei der rascheren Einströmung des einen Gases in das andere beruht jedoch nicht darauf, dafs die gröfsere Geschwindigkeit die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds bewirkt, sondern darauf, dafs das in allen Fällen in der Flamme vorhandene Wasserstoffhyperoxyd durch die rasche Entfernung aus dem Bereiche der Flamme der Zerstörung entgeht. Er hat Wasser in verschiedener Weise auf brennenden Wasserstoff einwirken lassen, z. B. in Form dünner Strahlen oder als feinen Staub durch die Flamme getrieben, oder eine Mischung von Luft und Wasserstoff über einer gröfseren Wasserfläche verpufft, oder reinen oder mit Luft oder Sauerstoff gemengten Wasserstoff, der aus einer engen Capillarröhre ausströmte, entzündet und die Flamme einer Wasserfläche so weit genähert, dafs sie dieselbe berührte. In allen Fällen nahm das Wasser mehr oder weniger Wasserstoffhyperoxyd auf. Die besten Resultate lieferte das letzte Verfahren. Die Form der capillaren Spitze der Glasröhre ist bei diesen Versuchen von wesentlichem Einflufs. Im allgemeinen ist die Ausbeute an *Wasserstoffhyperoxyd* um so gröfser, je feiner die capillare Oeffnung ist; doch scheinen auch noch andere, noch nicht genau er-

(1) JB. f. 1882, 120.

kennbare Variationen in der Form der Spitze von Einfluſs zu sein. Auch der Druck, unter welchem das Gas ausströmt, das Quantum Sauerstoff oder Luft, das dem Wasserstoff beigemengt ist, die mehr oder weniger nahe Einstellung der Flamme an die Wasserfläche ist von wesentlichem Einfluſs. Als Maximum aus 1 Liter verbrannten Wasserstoffs erzielte Er bei einem Versuche, dessen Anordnung von Ihm genau beschrieben wird, 0,0113 g Wasserstoffhyperoxyd. Läſst man gröſsere Quantitäten des brennenden Gasgemisches auf eine und dieselbe Menge Wasser einwirken, so wird die Ausbeute um so geringer, je mehr Wasserstoffhyperoxyd in dem Wasser sich angehäuft hat. Es geht daraus hervor, daſs die Flamme des Wasserstoffs nicht nur Wasserstoffhyperoxyd abgiebt, sondern einen Theil desselben durch weitere Einwirkung wieder zerstört. In Folge dessen hat die Anhäufung des Wasserstoffhyperoxyds im Wasser eine Grenze, die nach Seinen Versuchen erreicht ist, wenn der Gehalt an Hyperoxyd bis auf $^1/_{345}$ des Wassers gestiegen ist. Die Verbrennung des *Wasserstoffs* geht somit aller Wahrscheinlichkeit nach wie die des Kohlenoxyds unter Mitwirkung des Wassers vor sich und verläuft in den zwei Stadien : 1) $H_2 + 2HOH + O_2 = 2H_2O + H_2O_2$ und 2) $H_2O_2 + H_2 = 2H_2O$. Nach dieser Annahme würde sich der gasförmige Wasserstoff bei seiner Verbrennung in Glühhitze gerade so verhalten wie der active an Palladium gebundene Wasserstoff in gewöhnlicher Temperatur. Es wäre aber auch möglich, daſs Wasserstoff in Glühhitze auch ohne Mitwirkung von Wasser direct mit den Molekülen des Sauerstoffs sich vereinigt, dann ginge seine Verbrennung in folgender Weise vor sich : 1) $H_2 + O_2 = H_2O_2$ und 2) $H_2 + H_2O_2 = 2H_2O$. In jedem Falle aber verbrennt der Wasserstoff zunächst zu Hyperoxyd und dann erst zu Wasser, und seine Verbrennung besteht lediglich aus zwei einander folgenden Reductionsvorgängen, die durch glühenden Wasserstoff bewirkt werden. Um die Annahme, daſs das Wasserstoffhyperoxyd durch die Oxydation des Wassers mittelst activer Sauerstoffatome entstanden sei, zu widerlegen, lieſs Er die Flamme eines Gemisches *Wasserstoff* und *schwefliger*

Säure auf Wasser in derselben Weise einwirken. Die vorher farblose Flamme wird bei Berührung mit Wasser intensiv blau und es scheidet sich reichlich freier Schwefel aus, während man gleichzeitig den Geruch nach freiem Schwefelwasserstoff bemerkt. Von Wasserstoffhyperoxyd entsteht, da es durch die genannten Producte zerstört wird, keine Spur. In einer Flamme, in welcher schweflige Säure zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reducirt wird, können keine activen Sauerstoffatome vorhanden sein. Die Wasserstoffflamme hat an sich immer reducirende Eigenschaften.

In derselben Weise erklärt sich nach Ihm (1) die langsame *Verbrennung des Kupfers* bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure oder einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Kupfer ist gegen Sauerstoff auch bei Gegenwart von Wasser indifferent. Ist jedoch verdünnte Schwefelsäure zugegen, so nimmt es Sauerstoff auf und bei dieser langsamen Oxydation entsteht *Wasserstoffhyperoxyd*. Da nun Kupfer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen vermag, so liegt auch hier eine Reaction vor, die sich zwischen drei Körpern gleichzeitig abspielt : $Cu + SO_4H_2 + O_2 = CuSO_4 = H_2O_2$. Die Thatsache, daſs die langsame Verbrennung nur bei Gegenwart von Schwefelsäure, nicht aber von reinem Wasser eintritt, erklärt sich dadurch, daſs Kupfer zum Säurerest SO_4 eine gröſsere Verwandtschaft hat als zum Hydroxyl des Wassers. Die langsame Verbrennung des Kupfers durch Vermittelung der Schwefelsäure liefert somit einen neuen sehr gewichtigen Beweis gegen die frühere Annahme, daſs verbrennliche Körper auf Sauerstoff direct einzuwirken im Stande sind. Denn wäre dieſs der Fall, so bliebe es unerklärt, warum Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure sich langsam oxydirt, nicht aber bei Gegenwart von Wasser. Das entstehende Wasserstoffhyperoxyd kann sich in gröſserer Menge nicht anhäufen, da schon Kupfer allein dasselbe in Wasser und Sauerstoff zerlegt. Bei Gegenwart der Schwefelsäure geht jedoch eine andere

(1) Ber. 1885. 1887.

Reaction vor sich, indem das Kupfer in Lösung geht und eine Sauerstoffentwickelung nicht stattfindet. Man hat es eben hier auch wieder mit einer Reaction zwischen drei Körpern zu thun welche durch die folgende Gleichung ihren Ausdruck findet : $Cu + SO_4H_2 + O_2H_2 = CuSO_4 + 2H_2O$. Daſs das Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation des Wassers entsteht active Sauerstoffatome hier überhaupt nicht auftreten, geht daraus hervor, daſs anwesendes Kohlenoxyd nicht oxydirt wird. Auch *kohlensaures Ammoniak* kann die langsame Verbrennung des Kupfers vermitteln und es entsteht auch hier Wesserstoffhyperoxyd. Der Vorgang kann durch folgende Gleichung erklärt werden : $Cu + CO_3(NH_3H)_2 + O_2 = Cu(NH_3)_2CO_3 + H_2O_2$. In einem zweiten Proceſs wird das entstandene Wasserstoffhyperoxyd rasch wieder zerstört. Läſst man *Wasserstoffhyperoxyd* unter Ausschluſs der Luft auf *Kupfer* und $^1/_2$ procentige Ammoniumcarbonatlösung einwirken, so löst sich Kupfer ohne Sauerstoffentwickelung zu kohlens. Cuprammonium : $Cu + CO_3(NH_3H)_2 + H_2O_2 = Cu(NH_3)_2CO_3 + 2H_2O$. Die Annahme, daſs Kupfer die Sauerstoffmoleküle spalte, ist ausgeschlossen, denn 1) wirkt Kupfer auf Sauerstoff direct nicht ein, 2) müſsten die frei werdenden Sauerstoffatome das Ammoniumcarbonat zu Nitrit oxydiren.

Zur Unterstützung der von Traube (1) und Dixon (2) gemachten Beobachtungen, daſs trockener *Wasserstoff* durch *Sauerstoff* nicht oxydirt werde, weist W. Müller-Erzbach (3) darauf hin, daſs die Reductionstemperatur des durch Fällung erhaltenen Eisenoxyds gegen die gewöhnliche (285°) um 45°, also wesentlich höher liegt, wenn trockener Wasserstoff zur Reduction benutzt wird. Als *Eisenglanz* neben Chlorcalcium mit Wasserstoff über die Reductionstemperatur in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurde, zeigten sich nachher beträchtliche Mengen von Wasserstoff rückständig. Die der Oxydation günstige Einwirkung des Wasserdampfs giebt sich auch bei diesem Versuche zu erkennen. Aehnlich wie die

(1) Dieser JB. S. 364 f. — (2) JB. f. 1882, 249. — (3) Ber. 1885, 3239.

Entfernung des Wasserdampfs scheinen auch Beimengungen von Sauerstoff oder Stickstoff auf das feuchte Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas zu wirken, weil sie gleichfalls eine Erhöhung der Reductionstemperatur verursachen.

F. Hoppe-Seyler (1) hob anläſslich einer von W. Pfeffer in einer botanischen Abhandlung gemachten, die Controverse zwischen Hoppe-Seyler und Traube (2) streifenden Bemerkung hervor, daſs Er die Thatsache constatirt habe, daſs nascirender *Wasserstoff* bei Gegenwart von indifferentem *Sauerstoff* kräftige Oxydationen veranlassen könne, aber die Entscheidung offen gelassen habe, ob man sich die oxydirende Wirkung von einem völlig freien oder einseitig gebundenen Sauerstoffatome ausgehend vorstellen will. Die von Traube (2) gemachte Hypothese, daſs sich der nascirende Wasserstoff mit indifferentem Sauerstoff zunächst zu *Wasserstoffhyperoxyd* vereinige, und die von Ihm beobachteten Oxydationen von diesem Wasserstoffhyperoxyd ausgeführt würden, sei unhaltbar, weil sie mit der Thatsache im Widerspruch stehe, daſs mit Wasserstoffhyperoxyd nicht die gleichen Oxydationen hervorgebracht werden können wie mit nascirendem Wasserstoff bei Gegenwart von indifferentem Sauerstoff. Auch sei die dem Palladium oder Platin zugeschriebene sauerstoffspaltende Wirkung gar nicht vorhanden.

Metalloïde.

Greville Williams (3) hat durch Versuche nachgewiesen, daſs der Betrag des im *Zinkstaub occludirten Wasserstoffs* erheblich zunimmt, wenn der Zinkstaub längere Zeit einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt war. Wie Er (4) später fand, rührt dieſs von der Einwirkung des *Zinkstaubs* auf das durch Feuchtigkeit gebildete *Zinkoxydhydrat* her.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. **10**, 35. — (2) JB. f. 1883, 265, 268, 270. — (3) Chem. News **52**, 205, 268. — (4) Chem. News **52**, 301.

O. v. der Pfordten (1) empfahl eine Lösung von *Chromchlorür*, wie man sie sich leicht durch Auflösen von Chromacetat in Salzsäure verschaffen kann, als *Absorptionsmittel für Sauerstoff*. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und alle diejenigen Gase, welche ohne Wirkung auf dieses Mittel sind, können durch dasselbe von Sauerstoff befreit werden. *Wasserstoffgas* enthält gewöhnlich keinen Sauerstoff, oder doch in sehr geringer Menge. Aufserdem kann das Chromchlorür als empfindlicher Indicator für Sauerstoff angewendet werden.

Nach den Versuchen von Schönbein (2) und Leeds (3) hört die Bildung von *Ozon* mittelst Phosphors und feuchter Luft auf, wenn die Temperatur unter 6° herabsinkt. R. Engel (4) zeigte nun durch einen Versuch, dafs diefs nur unter gewöhnlichem Atmosphärendruck der Fall ist, und dafs wenn man den Druck vermindert, die Ozonbildung und das Leuchten des Phosphors eintritt, auch wenn die Temperatur auf 0° abgekühlt wird.

Martinon (5) hat die reducirenden Eigenschaften des *Wasserstoffhyperoxyds* näher untersucht. Bringt man zu einer stark angesäuerten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd fein gepulvertes *Manganhyperoxyd*, so wird ein Manganoxydulsalz gebildet, indem sich für 1 Mol. Wasserstoffhyperoxyd 1 Mol. Sauerstoff entwickelt. Operirt man dagegen mit einer alkalischen Lösung, so bleibt das Manganhyperoxyd unverändert und es entwickelt sich nur 1 Atom Sauerstoff. In beiden Fällen ist die Reaction vollständig und nach kurzer Zeit beendigt. Die Reaction des Manganhyperoxyds darf somit nicht mit derjenigen verglichen werden, welche poröse Körper, Kohle, edle Metalle u. s. w. hervorrufen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs die gleiche reducirende Wirkung, welche das Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung ausübt, sich auch in neutraler und alkalischer Lösung vollzieht, dafs aber das in der neutralen oder alkalischen

(1) Ann. Chem. **228**, 112. — (2) Ann. Phys. [1] **65**, 69. — (3) JB. f. 1879, 190. — (4) Bull. soc. chim. [2] **44**, 426. — (5) Bull. soc. chim. [2] **43**, 355.

Lösung freigewordene Manganoxydul sofort nach seiner Bildung durch den Sauerstoff oder das unveränderte Wasserstoffhyperoxyd wieder in Mangandioxyd übergeführt wird. Danach ist die Hypothese von Brodie (1), nach welcher die reducirende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf der Affinität eines Sauerstoffatoms desselben zu einem andern Sauerstoffatom des reducirten Körpers beruht, als beseitigt anzusehen, denn es wäre unzulässig, anzunehmen, daſs das Manganhyperoxyd ein Sauerstoffatom verliere, um es sofort wieder aufzunehmen. Dagegen ist die Hypothese von Weltzien (2), nach welcher der entwickelte Sauerstoff ausschlieſslich von dem Wasserstoffhyperoxyd stammt, während der Wasserstoff reducirend wirkt, mit den angegebenen Thatsachen ausschlieſslich im Einklang. Mit *Mangansesquioxyd* entwickelt das Wasserstoffhyperoxyd gleichfalls 1 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Wasserstoffhyperoxyd und es entsteht ein Manganoxydulsalz. In alkalischer Lösung bildet sich zuerst Manganhyperoxyd, und erst dieses veranlaſst die vollständige Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds. Beim *Manganoxyduloxyd* findet das Gleiche, nur viel langsamer statt. Fügt man *Kaliumpermanganat* zu Wasserstoffhyperoxyd in saurer Lösung, so wird aller Sauerstoff des letzteren entwickelt und man erhält eine farblose Manganoxydulsalzlösung. Setzt man umgekehrt Wasserstoffhyperoxyd zu der Permanganatlösung, so entsteht in Folge der Einwirkung des Manganoxydulsalzes auf das Permanganat ein Niederschlag von Manganhyperoxyd. Wendet man neutrale oder alkalische Lösungen an und setzt das Kaliumpermanganat zu dem Wasserstoffhyperoxyd, so entsteht zunächst Mangansesquioxyd und dieses geht dann bei überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd in Manganhyperoxyd über, wodurch die vollständige Zersetzung veranlaſst wird. Setzt man das Wasserstoffhyperoxyd zu der alkalischen Permanganatlösung, so findet Entfärbung und Bildung eines braunen Manganoxydhydrats statt. Ist die Permanganatlösung verdünnt und hinreichend alkalisch, so bemerkt man bei langsamem Zusatz von Wasser-

(1) JB. f. 1850, 248, 296. — (2) JB. f. 1860, 57.

stoffhyperoxyd das Auftreten von grünem Manganat. In saurer Lösung mit *Bleihyperoxyd* zusammengebracht, bildet sich ein Bleioxydsalz und es entwickeln sich zwei Atome Sauerstoff, in alkalischer Lösung bleibt das Bleihyperoxyd ungeändert und es wird nur ein Atom Sauerstoff entwickelt. Das *Quecksilberoxyd* wird nur in alkalischer Lösung reducirt, wobei sich Quecksilberoxydul bildet.

P. L. Huskisson (1) hielt vor einer Pharmaceutenversammlung einen Vortrag über das *Wasserstoffhyperoxyd.*

Hanriot (2) hat zum Zwecke der Darstellung concentrirter Lösungen von *Wasserstoffhyperoxyd* das Verhalten desselben genauer untersucht. Destillirt man eine verdünnte Lösung desselben, so wird es nicht merkbar zersetzt. Ein kleiner Theil davon destillirt über, während der gröſsere Theil sich in dem Rückstande ansammelt. Aber sobald die Flüssigkeit so concentrirt wird, daſs sie eine 12 Vol. Sauerstoff entwickelnde Menge Wasserstoffhyperoxyd enthält, so beginnt die Zersetzung. Jedoch ist, wenn das Wasserstoffhyperoxyd rein ist, diese Zersetzung langsam genug, um die Flüssigkeit im Wasserbad concentriren zu können, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt. 100 g H_2O_2 von 15 Vol. auf dem Wasserbad in einem groſsen Uhrglas eingedampft gaben 9 g H_2O_2 von 72 Vol. Diese Grenze, die übrigens mit der Reinheit des Wasserstoffhyperoxyds wechselt, konnte nicht überschritten werden, da von da an die Concentration durch die Zersetzung compensirt wird. In der Praxis kann man das Wasserstoffhyperoxyd bis zu 15 Vol. concentriren, ohne erhebliche Verluste zu erleiden. In eine Kältemischung gebracht, scheidet eine verdünnte Wasserstoffhyperoxydlösung Krystalle ab, die hauptsächlich aus Eis bestehen. Im Moment des Gefrierens entweichen oft Gasblasen, die jedoch nicht von einer Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds, sondern von dem Austreten des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs herrühren. Schmilzt man langsam das Eis, welches sich in einer

(1) Pharm. J. Trans. [3] **15**, 1052. — (2) Compt. rend. **100**, 57; Bull. soc. chim. [2] **43**, 468.

Lösung von 20 bis 50 Vol. gebildet hat, so ist das zuerst ablaufende Wasser reicher an Wasserstoffhyperoxyd, als dasjenige, welches man vorher vom Eis abgegossen hat. Er ist deshalb geneigt, die Existenz eines zwischen — 13 bis — 15° schmelzenden *Hydrats* anzunehmen. Verlängert man die Einwirkung der Kälte, so concentrirt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, aber ihr Gehalt ist nicht umgekehrt proportional der gesammelten Flüssigkeit, da es schwer hält, die eingeschlossene Mutterlauge zu trennen, vielleicht auch die Bildung des Hydrats einen Einfluſs ausübt. Die besten Resultate erhält man, wenn man ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit gefrieren läſst. Steigt die Concentration des Wasserstoffhyperoxyds, so wird das Gefrieren schwierig, und wenn 70 Vol. erreicht sind, erstarrt die Flüssigkeit bei — 13° nicht mehr. Durch Anwendung stärkerer Kältemittel, z. B. Methylchlorid, kann noch Gefrieren bewirkt werden, die Flüssigkeit concentrirt sich jedoch von da an sehr langsam. Nach diesen Beobachtungen empfiehlt sich zur Darstellung einer *concentrirten Wasserstoffhyperoxydlösung* der folgende Weg. Man bereitet sich durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Baryumhyperoxyd eine Lösung von 6 bis 8 Vol., reinigt dieselbe durch Zusatz von Barytwasser bis zur alkalischen Reaction von Eisen- und Manganoxyd, filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure und concentrirt die Flüssigkeit im Wasserbad bis zu ca. 15 Vol.; hierauf bringt man sie wiederholt (4 bis 5 mal) zum Gefrieren, bis man zuletzt ein Product von 70 bis 80 Vol. erhält, dessen Concentration man im trockenen Vacuum vollendet.

In einer zweiten Mittheilung (1) beschreibt Er das *Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds bei der Destillation unter vermindertem Druck.* Destillirt man es unter einem Druck von 3 cm Quecksilber, so ist das Destillat um so reicher, je concentrirter die ursprüngliche Lösung war, so daſs man auf diese Weise ein vollkommen reines Wasserstoffhyperoxyd erhalten kann. Zugleich concentrirt sich der Rückstand im Siedegefäſs

(1) Compt. rend. **100**, 172.

viel stärker als unter gewöhnlichem Druck; es gelang Ihm derart ein Wasserstoffhyperoxyd von 267 Vol. (1) darzustellen. So lange die Concentration 150 Vol. nicht überschritten hat, ist die Zersetzung bei der Destillation gleich Null, wofür auch das lästige Stofsen spricht. — Was die *Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds* anbelangt, so ist die mittelst titrirter Chamäleonlösung die einzig genaue, während die andern auf die Messung des beim Erhitzen für sich oder mit Manganhyperoxyd entwickelten Sauerstoffs gegründeten Methoden stets zu niedrige Resultate ergeben. Von den *Eigenschaften des reinen Wasserstoffhyperoxyds* führt Er folgende an. Es reagirt sauer, sein Dampf erinnert im Geruch an Salpetersäure; es leitet die Elektricität besser als reines Wasser; unterwirft man es der Elektrolyse, so tritt am positiven Pol reichlich Sauerstoff auf, während am negativen sich ein mit der Dauer des Versuchs wechselndes Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt.

Derselbe (2) hat ferner die *Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds* auf organische, besonders ungesättigte Verbindungen untersucht, konnte aber weder mit *Aethylen*, noch mit *Allylalkohol* oder *Crotonsäure* Dihydroxyladditionsproducte erhalten. *Benzol* wird leicht zu *Phenol*, dieses weiter zu *Brenzcatechin* und vielleicht zu *Pyrogallol* oxydirt. Löst man *Benzol* in Schwefelsäure und setzt einen Tropfen Wasserstoffhyperoxyd hinzu, so zeigt sich eine blaue Färbung, welche in grün und braun übergeht. Diese Reaction findet auch mit vollkommen reinem, besonders auch thiophenfreiem Benzol statt; *Toluol* zeigt sie nur noch schwach, *Aethylbenzol*, die *Xylole*, *Durol* gar nicht mehr. *Toluol* giebt bei Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd Phenole, dagegen keine Benzoësäure. Diese Oxydationswirkungen zeigen sich nicht, wenn man die Schwefelsäure durch eine andere Säure ersetzt. Es ist daher möglich, dafs sich zuerst Ueberschwefelsäure bildet, welche mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen sich in der angegebenen Weise umsetzt. Mit *Strychnin* erhielt Er *Strychninsäure* und eine noch

(1) Vol. Procente? *(F.)* — (2) Bull. soc. chim. [2] **43**, 472.

nicht näher untersuchte Base. Wasserstoffhyperoxyd reducirt in der Kälte rasch die Fehling'sche Lösung. Der Niederschlag von Kupferoxydul verschwindet aber durch den sich entwickelnden Sauerstoff bald wieder.

H. W. Bakhuis Roozeboom (1) hat die Löslichkeit des *Chlors in Chromoxychlorid* bestimmt. Unter 760 mm Druck enthält die gesättigte Lösung bei 0° 0,70, bei — 14° 1,24, bei — 21° 2,31, bei — 24° 3,00 Atome Chlor.

K. Garzarolli-Thurnlack und G. Schacherl (2) haben das *Chlormonoxyd* Cl_2O näher untersucht. Die Darstellung geschah nach dem Verfahren von Pelouze: Ueberleiten von Chlor über gefälltes und wieder auf 250° erhitztes Quecksilberoxyd in einer von Eis umgebenen Röhre. Das in einer Kältemischung condensirte Chlormonoxyd ist dunkelbraun gefärbt, sein Dampf ist gelblichbraun und in dünnen Schichten wenig intensiv gefärbt. Die Angabe, daſs das Gas durch Sonnenlicht in kurzer Zeit zerlegt werde, konnten Sie nicht bestätigen. Auch beim Vergasen der Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck trat nie eine Explosion ein, wenn organische Substanzen ausgeschlossen wurden. Wenige Blasen des aus der condensirten Flüssigkeit entwickelten Gases reichen hin, um Wasser zu färben; concentrirtere Lösungen besitzen eine schön goldgelbe Farbe. Das Gas hat einen äuſserst unangenehmen Geruch und greift die Respirationsorgane heftig an. Leitet man es über blasiges Chlorcalcium, so entweicht Chlor und es entsteht eine zusammengebackene Masse, aus einem Gemenge von Chlorcalcium und unterchlorigs. Kalk bestehend. Seine *Dampfdichte* wurde von Ihnen bei 22,3° und unter 728,6 mm Bar. zu 3,0258, bei 16° und 726,4 mm Bar. zu 3,0072, oder auf Wasserstoff bezogen zu 43,69 und 43,42 (berechnet 43,35) bestimmt. Den Siedepunkt fanden Sie entgegen den Angaben von Pelouze (+ 19 bis 20) (3) bei + 5 bis 5,1° unter 737,9 mm Bar. liegend.

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 379. — (2) Ann. Chem. **230**, 273. — (3) Die Angabe der meisten Lehrbücher (— 19°) rührt von einem unrichti-

A. Popper (1) hat die Zersetzung wässeriger Lösungen von *Unterchlorsäure* Cl_2O_4 und von *Chlor* im Sonnenlicht näher studirt. Die Unterchlorsäurelösungen wurden durch Einleiten eines chlorfreien Gemenges von Unterchlorsäure und Kohlensäure (durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf chlors. Kalium und Oxalsäure entwickelt) in Wasser bis nahe zur Sättigung erhalten, und ihr Gehalt nach dem von Garzarolli-Thurnlack und Hayn (2) beschriebenen Verfahren ermittelt. Von solchen Lösungen wurden Portionen sowohl in offenen Gefäſsen als in zugeschmolzenen Glasröhren dem directen Sonnenlicht bis zur vollständigen Entfärbung ausgesetzt. Das Füllen der Glasröhren mit der Unterchlorsäurelösung wurde, um einen Verlust an Unterchlorsäuregas zu vermeiden, in der Weise ausgeführt, daſs man die Lösung in das zu einem Capillarrohr ausgezogene Ende der mit der Wasserluftpumpe evacuirten Röhre bis zu etwa $^2/_3$ ihres Volumens aus einer Pipette einströmen lieſs, worauf das Capillarrohr zugeschmolzen wurde. Nach der Entfärbung des Inhalts wurde das Capillarrohr durch eine dickwandige und überdieſs mit Leinwand fest umwundene Kautschukröhre mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe verbunden, das Kautschukrohr durch einen Quetschhahn stark zusammengepreſst und dann das Capillarrohr innerhalb der Kautschukröhre abgebrochen. Hierauf wurde der Quetschhahn vorsichtig geöffnet, die Quecksilberluftpumpe in Thätigkeit gesetzt und das aufgefangene Gas mittelst der Bunsen'schen Methode analysirt. Der flüssige Inhalt der Röhren wurde, ebenso wie die der offenen dem Licht ausgesetzten Gefäſse mit chlorfreier Kalilauge neutralisirt, im Wasserbad abgedampft und bei 110° getrocknet. Die erhaltene Salzmenge wurde in mehrere Portionen getheilt. In der einen wurde das Chlorkalium durch titrirte Silberlösung bestimmt; eine andere Portion wurde vorsichtig geglüht und darin der Gesammtchlorgehalt durch Titriren ermittelt; eine dritte Portion in einem kleinen Gefäſs geglüht gab die gesammte Menge des Sauerstoffs; eine vierte

gen Referat der Pelouze'schen Arbeit im Journal für pract. Chemie **28**, 351 her. — (1) Ann. Chem. **227**, 161. — (2) JB. f. 1881, 175 Anm. (2).

Portion wurde zur Zerstörung des Kaliumchlorats wiederholt mit starker Salzsäure abgedampft, dann bei 120° getrocknet und durch Glühen auf ihren Sauerstoffgehalt untersucht. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten. Die im *offenen Gefäfs* zersetzte Unterchlorsäure enthält wesentlich *Chlorsäure* neben kleinen Mengen von Ueberchlorsäure und sehr wenig Chlorwasserstoff. Die Chlorsäure mufs direct durch die Wirkung des Lichtes gebildet worden sein, sie resp. ihr Kaliumsalz kann nicht beim Eindampfen aus unterchlorigs. Kalium entstanden sein, weil sonst eine bedeutende Menge von Chlorkalium mitentstanden sein müfste. Der Vorgang der Zersetzung im offenen Gefäfs stellt sich danach durch die Gleichung : $3\,ClO_2 + H_2O = 2\,HClO_3 + O + Cl$ dar. In den *verschlossenen Röhren* kommt weiter die Einwirkung des freigewordenen *Chlors* auf *Wasser* in Betracht, welche, wie Seine Versuche ergeben, im Wesentlichen unter Bildung von Chlorsäure und Salzsäure erfolgt. Es bleibt noch unentschieden, ob die *Chlorsäure* entsprechend der Gleichung : $6\,Cl + 3\,H_2O = HClO_3 + 5\,HCl$ primär gebildet wird, oder ob zunächst wenigstens theilweise unterchlorige Säure und erst aus deren Kaliumsalz beim Eindampfen Kaliumchlorat entsteht. In Bezug auf das Endresultat ist dieser Vorgang : $6\,Cl + 3\,H_2O = 3\,HCl + 3\,HClO$ und $3\,KClO = KClO_3 + 2\,KCl$ ohne Einflufs. Nebenher verläuft unter der Einwirkung des Lichts auch noch die bekannte Zersetzung : $6\,Cl + 3\,H_2O = 6\,HCl + 3\,O$. Fafst man das Endresultat der Zersetzung in geschlossenen Röhren ins Auge, so entspricht dieselbe der Gleichung : $18\,ClO_2 + 9\,H_2O = 13\,HClO_3 + 6\,O + 5\,HCl$, womit auch die thatsächlich gefundenen Ergebnisse, wenn man die Bildung einer kleinen Menge Ueberchlorsäure und das Auftreten von etwas freiem Sauerstoff berücksichtigt, übereinstimmen. Was die Entstehung der *Ueberchlorsäure* anbelangt, so kann dieselbe weder bei der Zersetzung von primär gebildeter unterchloriger Säure, noch bei der Einwirkung des Chlors auf Wasser, noch durch Zersetzung der Chlorsäure entstanden sein; dieselbe bildet sich vielmehr auf Kosten der Chlorsäure und des Sauerstoffs in der Weise, dafs

für jedes Mol. Ueberchlorsäure 1 Mol. Chlorsäure und 1 Atom Sauerstoff weniger gebildet wird, als nach obiger Gleichung entstehen sollte.

Nach G. Greuel (1) ist *Jod in fetten Oelen* so bedeutend löslich, dafs man solche Lösungen an Stelle der *Jodtinctur* für pharmaceutische Zwecke benutzen kann.

Berthelot (2) berichtete über eine *langsame Sublimation des Schwefels*, welche Er in den Trockenräumen der Pulverfabriken beobachtete, und welche auch die Ursache des eigenthümlichen Geruchs ist, die man beim Trocknen des Schiefspulvers, sowie beim Reiben einer Schwefelstange wahrnimmt. Die Dampfspannung, die dieser langsamen Sublimation entspricht, ist mit manometrischen Apparaten nicht nachweisbar; sie dürfte gleich Null sein bei gewöhnlicher Temperatur, woselbst ein langsames Verdampfen des Schwefels überhaupt nicht mehr stattzufinden scheint.

Ch. Brame (3) hat Quadratoctaëder des *Schwefels*, deren Basis physikalisch ein Rhombus ist, beobachtet, als Er auf einer Glasplatte den Dampf kleiner Tropfen geschmolzenen Schwefels verdichtete. Zuerst entsteht ein Beschlag von unkrystallisirten Bläschen, bei gewöhnlicher Temperatur sieht man allmählich, zuerst unvollständig, nach einigen Tagen schön ausgebildete Quadratoctaëder erscheinen, welche mittelst Durchkreuzung der beiden einzigen gleichen Axen von Rhombenoctaëdern entstanden sind, so dafs die Basis mathematisch ein Quadrat, physikalisch ein Rhombus ist. In einer späteren Notiz hat Er (4) Abbildungen und genauere Angaben über die Genesis der Schwefelkrystalle in quadratischen Tafeln mitgetheilt.

D. Gernez (5) hat in Fortsetzung Seiner (6) Versuche über die Umwandlung des *octaëdrischen Schwefels in prismatischen* die umgekehrte Erscheinung, den Uebergang des *prismatischen Schwefels in octaëdrischen* näher untersucht. Dieselbe zeigt für abnehmende Temperaturen eine ganz ähnliche Ver-

(1) Arch. Pharm. [3] **23**, 431. — (2) Compt. rend. **100**, 1326. — (3) Compt. rend. **101**, 533. — (4) Compt. rend. **101**, 639. — (5) Compt. rend. **100**, 1343, 1382. — (6) JB. f. 1884, 333 u. ff.

zögerung, wie die andere für zunehmende Temperaturen. Die nach ihrer Bildung abgekühlten Krystalle sind fähig sich in die Octaëder zu verwandeln, aber diese Umwandlung erfolgt nicht nothwendig bei der Temperatur, bei welcher sie möglich ist. — Mallard (1) hat vorgeschlagen, diesen unbeständigen Gleichgewichtszustand des prismatischen Schwefels bei denjenigen Temperaturen, bei welchen die Umwandlung erfolgen kann, aber noch nicht erfolgt ist, als *krystallinische Ueberschmelzung* (surfusion cristalline) zu bezeichnen. Dieser Zustand bietet einige Besonderheiten dar, auf welche bis jetzt noch nicht hingewiesen wurde, und diefs hat Ihn veranlafst, systematische Beobachtungen anzustellen, indem Er die Fähigkeit der octaëdrischen Krystalle, diese Umwandlung hervorzurufen, benutzte. Jedermann kennt die Entglasung der durch Schmelzen gebildeten prismatischen Schwefelkrystalle. Diese Erscheinung ist aber von gewissen Anomalien begleitet; ohne die genaueste Einhaltung bestimmter Verbindungen wäre es überhaupt nicht möglich, interpretirbare Resultate zu erhalten. Bei Seinen Versuchen ging Er von natürlichem oder aus Schwefelkohlenstoff krystallisirtem Schwefel aus, der gepulvert und 24 Stunden lang bei 90° getrocknet, in sehr dünne Glasröhren von 1 bis 2 mm Durchmesser eingefüllt wurde. Der im Innern der Röhren befindliche Staub wurde vorher durch Verbrennen im trockenen Luftstrom beseitigt. Nachdem der Schwefel bei einer Temperatur T geschmolzen und während einer Zeit τ auf jener constant erhalten wurde, nimmt man die Röhre aus dem Schmelzungsbad und bringt sie rasch in das Ueberschmelzungsbad von der Temperatur t, worin sie eine Zeit τ' verweilt. Man berührt dann die Flüssigkeit mit einem an einem Platindraht befindlichen prismatischen Krystall, worauf sich dann die Prismen von einem Ende der Röhre zum andern entwickeln. Man bringt dann die Röhre in ein Bad von der Temperatur Θ, worin man die entgegengesetzte Umwandlung studirt, deren Beginn man mittelst eines octaëdrischen Krystalls, den man in die

(1) J. de phys. [2] **2**, 217.

Oberfläche des prismatischen Schwefels eindrückt, hervorruft. Auf diese Weise arbeitet man unter ganz bestimmten Bedingungen und mit einem octaëdrischen Schwefel, dessen Entstehungsweise man genau kennt. Wenn man, anstatt einen Krystall des octaëdrischen Schwefels auf der Oberfläche des prismatischen zu zerdrücken, diese Oberfläche vorsichtig mit der Spitze eines Octaëders berührt, so sieht man in der durchsichtigen starren Masse eine undurchsichtige von genau octaëdrischer Form allmählich vorrücken, bis sie den gesammten prismatischen Schwefel ausfüllt und dieses Vorrücken vollzieht sich mit einer fast eben so grofsen Genauigkeit, wie die Entwicklung der octaëdrischen Krystalle in der überschmolzenen Flüssigkeit. Diese Entglasung hat einen besonderen Charakter, wenn man einen Schwefel verwendet, der bei einer über seinem Schmelzpunkt gelegenen Temperatur (130°) geschmolzen, bei 90° in prismatischen umgewandelt worden war, und nun die Umwandlung in octaëdrischen bei einer nicht allzutief unter 97°, z. B. 85°, gelegenen Temperatur studirt. In diesem Falle sieht man die Entglasung mit relativer Undurchsichtigkeit in der durchsichtigen Masse sich fortpflanzen. Erniedrigt man nach einiger Zeit die Temperatur, so constatirt man bald, dafs auch der Rest der Prismen entglast ist, bemerkt aber, dafs der früher entglaste Theil verhältnifsmäfsig durchsichtig erscheint. Dieses Resultat erklärt sich daraus, dafs bei der Umwandlung in Octaëder Wärme entwickelt wird, wodurch eine Temperatur hervorgebracht wird, hinreichend hoch, um eine Verschmelzung der octaëdrischen Elemente herbeizuführen, während bei der niedrigeren Temperatur dieselben getrennt bleiben. Führt man die Umwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen durch Berühren mit einem Octaëderkrystall, wie oben angegeben, herbei, so beobachtet man, dafs wenn die Röhren denselben äufseren Einflüssen ausgesetzt sind, die Erscheinung in gleichen Zeiten um gleiche Längen fortschreitet. Die Länge des entglasten Theils in der Zeiteinheit ist daher eine Constante, welche Er *Entglasungsgeschwindigkeit des primatischen Schwefels* nennt. Die Messung dieser Gröfse oder besser der Zeit, welche ver-

streicht, bis die Länge des verglasten Theils um 1 cm zunimmt, gestattet daher, den Einflufs der verschiedenen äufseren Umstände auf die Erscheinung zu studiren. Bezüglich des Einflusses der umgebenden Temperatur giebt folgende Tabelle Aufschlufs :

Temperatur von	— 23°	— 10°	+ 12,9°	29,8°	44°
Dauer der Umwandlung für 1 cm	500ᵐ	347ᵐ	88ᵐ13ˢ	23ᵐ20ˢ	12ᵐ5ˢ
Temperatur von	54,7°	71,4°	88°	91°	94,6°
Dauer der Umwandlung für 1 cm	11ᵐ54ˢ	18ᵐ11ˢ	50ᵐ46ˢ	137ᵐ	570ᵐ.

Hiernach wird, wie man voraussehen konnte, die Umwandlung in der Nähe von 97°, bei welcher Temperatur sie nicht mehr stattfinden kann, langsamer, sie wächst mit abnehmender Temperatur, aber sie wird, was man nicht voraussehen konnte, auch sehr langsam bei sehr niedrigen Temperaturen. Der Einflufs der Temperatur, bei welcher die Prismen entstanden sind, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle :

Entstehungstemperatur des prismatischen Schwefels	75,8°	89,4°	99,8°	111,5°
Dauer der Entglasung für 1 cm	5ᵐ5ˢ	12ᵐ0ˢ	27ᵐ16ˢ	54ᵐ16ˢ.

Man sieht, dafs die Dauer der Entglasung um so kürzer ist, je niederer die Temperatur war, bei welcher die Prismen entstanden sind. Von Einflufs ist ferner die Dauer des Aufenthalts der Prismen in demjenigen Bade, in welchem sie entstanden sind :

Dauer des Aufenthalts im Bade ihrer Bildung	5ᵐ	4ʰ5ᵐ	5ʰ55ᵐ
Dauer der Entglasung für 1 cm	44ᵐ7ˢ	17ᵐ20ˢ	17ᵐ2ˢ.

Die Prismen erleiden nach ihrer Bildung eine Modification, welche die Umwandlung in Octaëder erleichtert. — Ein vierter Einflufs ist die Temperatur, bei welcher der Schwefel geschmolzen wurde, ehe er in Prismen erstarrte. Der letztere wurde 5 Min. bei verschiedenen Temperaturen erhitzt, 15 Min. auf 88,9° erhalten und bei 51,2° in Octaëder umgewandelt :

Temperatur des Bades	130°	154°	177°	206°	231°	265°
Dauer der Erstarrung für 1 cm	$11^m 54^s$	48^m	80^m	133^m	200^m	240^m.

Dieses Resultat zeigt die Molekularveränderung, welche der flüssige Schwefel unter der Wirkung der Temperaturerhöhung erfahren hat. — Von weiterem Einfluſs ist der Aufenthalt des geschmolzenen Schwefels in dem Schmelzbade. Der Schwefel wurde in einem Bad von der Temperatur 129° geschmolzen, 5 Min. in das Ueberschmelzungsbad von 88,4° gebracht, in Prismen verwandelt und bei 47° entglast :

Dauer des Aufenthalts im Schmelzbade	5^m	10^m	20^m	30^m	60^m
Dauer der Entglasung für 1 cm	$12^m 47^s$	$16^m 49^s$	$33^m 20^s$	$47^m 7^s$	$96^m 46^s$.

Man ersieht daraus, daſs der Schwefel bei längerem Erhitzen auf eine constante Temperatur eine ebenso tiefgehende Modification erleidet, wie beim stärkeren Erhitzen. — Bei den vorhergehenden Versuchen wurde Schwefel in der Form vorher nicht geschmolzener Octaëder verwendet. War der Schwefel vorher geschmolzen und dann wieder erstarrt, so erhält man Resultate gleicher Ordnung, aber von sehr verschiedener Gröſse; so daſs nach einer viermal wiederholten Schmelzung die Dauer der Entglasung auf das 10fache ihres ursprünglichen Werthes gesteigert werden kann. Auch erkennt man, daſs die Wirkung einer einfachen Schmelzung selbst nach einer groſsen Zahl von Tagen, nachdem der Schwefel in Octaëder umgewandelt ist, nicht verschwindet, aber eine gewisse Anzahl von aufeinander folgenden Schmelzungen, Erstarrungen und Entglasungen führen ihn schlieſslich in einen Zustand über, welcher durch eine constante Entglasungsgeschwindigkeit charakterisirt ist.

J. H. Van't Hoff (1) nimmt für Seine Landsleute Reicher (2) und Ruys (3) die Priorität eines Theils der vorstehenden Beobachtungen von Gernez in Anspruch, was D. Gernez (4) zurückweist.

(1) Compt. rend. **100**, 1539. — (2) JB. f. 1883, 287. — (3) JB. f. 1884, 336. — (4) Compt. rend. **101**, 313.

F. Gerhard (1) empfiehlt das Magnesiumhydrosulfid zur Darstellung von *arsenfreiem Schwefelwasserstoff* (2). Das *Magnesiumhydrosulfid* bereitet man sich am einfachsten durch Versetzen von Natrium- oder Calciumsulfid mit Magnesiumsulfat. Es genügt, diese Mischung im Wasserbad zu erwärmen, um eine regelmäſsige Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu erhalten.

P. Sabatier (3) hat durch Destillation unter vermindertem Druck das *Wasserstoffpersulfid* in ganz reinem Zustande als eine sehr bewegliche Flüssigkeit von hellgelber Farbe und ziemlicher Beständigkeit erhalten. Die Analyse ergab eine Formel zwischen H_2S_2 und H_2S_3. Er ist jedoch geneigt, die erstere als die richtigere anzunehmen, da durch die anfänglich stattfindende Zersetzung immer ein kleiner Ueberschuſs von Schwefel vorhanden sein wird. Bringt man dieses Wasserstoffpersulfid mit gewöhnlichem *Aether* in Berührung, so bleibt es zunächst flüssig, nach kurzer Zeit treten farblose irisirende rhombische Blättchen auf, welche bald eine ziemliche Gröſse erlangen. Dieselben Krystalle entstehen auch, nur langsamer, mittelst Essigäther, sowie nur von geringerem Glanz mittelst Aethyl- und Amylalkohol. Die Blättchen bestehen aus der perlmutterglänzenden Modification des *Schwefels*, auf welche Gernez (4) hingewiesen hat; sie wandeln sich leicht in octaëdrischen Schwefel um, besonders in Berührung mit schon gebildeten Octaëdern. Diese Einwirkung des Aethers oder des Alkohols auf das Wasserstoffpersulfid, welche ziemlich rasch von Statten geht, bietet ein sicheres und bequemes Mittel, um unmittelbar diese perlmutterglänzende Modification des Schwefels zu erhalten.

In einer zweiten Mittheilung bespricht Sabatier (5) die *Eigenschaften des Wasserstoffpersulfids.* Wie die meisten endothermischen Substanzen wird es beim Erhitzen zerstört.

(1) Arch. Pharm. [3] **23**, 384. — (2) JB. f. 1884, 338. — (3) Compt. rend. **100**, 1346, 1585; Bull. soc. chim. [2] **44**, 169. — (4) JB. f. 1884, 333 — (5) Compt. rend. **100**, 1585.

Wenn durch irgend welche Ursache die Zersetzung an einem Punkt beginnt, so werden durch die hierbei frei werdende Wärme die nächsten Partikelchen zur Zersetzung veranlaſst und so geht die Zersetzung mit beschleunigter Geschwindigkeit weiter, wenn nicht die Abkühlung von auſsen die fortschreitende Erhitzung der Flüssigkeit compensirt. Sein geringes Wärmeleitungsvermögen begünstigt den Mechanismus dieser Reaction sehr. Aufgelöster Schwefel vermehrt seine Beständigkeit. Das gewöhnliche schwefelhaltende Persulfid löst sich in Aether ohne unmittelbare Zersetzung, während das reine, der Formel H_2S_2 nahekommende sich sofort zersetzt. Aufgelöster Schwefelwasserstoff bringt eine analoge Wirkung hervor. Leitet man einen indifferenten Gasstrom, z. B. Wasserstoff, welcher nach und nach den Schwefelwasserstoff verdrängt, durch das Persulfid, so beschleunigt man die Zersetzung, während ein Schwefelwasserstoffstrom nicht einwirkt. Auch das Licht beschleunigt die Zersetzung sehr. Nach der Wirkung auf das Persulfür gruppirt Er die verschiedenen Substanzen in vier Classen. Die erste Classe umfaſst solche, welche ohne nachweisbare Einwirkung auf dasselbe sind, wie trockene Luft, trockener Wasserstoff, concentrirte Säuren z. B. rauchende Salzsäure, Eisessig u. s. w. Die zweite Classe solche, welche es lösen, ohne es zu zerstören, wie Schwefelkohlenstoff mit Schwefel gesättigt, flüssige Kohlenwasserstoffe, Benzol und Chloroform. In die dritte Classe gehören diejenigen, welche auf den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel eine physikalische oder chemische Wirkung ausüben; Jod, Brom, Chamäleonlösung zersetzen, ebenso wie den Schwefelwasserstoff, auch das Wasserstoffpersulfid, ihre Wirkung ist aber eine verhältniſsmäſsig langsame. Feste Partikelchen, Staubtheilchen begünstigen die Entwickelung des gelösten Schwefelwasserstoffs und unterstützen daher langsam die Zersetzung. Poröse Körper, welche Gase unter Temperaturerhöhung absorbiren, wie Holzkohle, Platinschwamm, wirken in Folge dieser Erwärmung rascher zersetzend ein. Zu der vierten Classe rechnet Er solche Substanzen, welche sich mit dem Persulfid vorübergehend zu einer

unbeständigen Verbindung vereinigen, welche die Zerstörung der Masse begünstigt. Die rasche Zersetzung durch Alkalien kann nicht ihren Grund in der Verwandtschaft derselben zu dem Schwefel oder Schwefelwasserstoff besitzen, denn vollkommen mit Schwefel und Schwefelwasserstoff gesättigte Lösungen von *Schwefelkalium* wirken ebenso rasch zersetzend ein. Es scheint vielmehr, daſs eine sehr unbeständige Verbindung des Schwefelalkali's mit dem *Persulfid* entsteht, welche durch Wasser und Wärme zersetzt wird. Es gelang Ihm zwar nicht, eine derartige Verbindung zu isoliren. Zu derselben Classe rechnet Er auch das Wasser, die Alkohole und Aether. Bringt man in einem verschlossenen Gefäſs das Persulfid mit Wasser, das mit Schwefelwasserstoff oder auch nicht damit gesättigt ist, zusammen, so bedeckt es sich sofort mit einer milchigen Schicht, welche sich in der Flüssigkeit verbreitet und deren Bildung mit einer raschen Zersetzung des Persulfids verbunden ist. Dieser weiſse suspendirte Körper ist in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Schwefel, der sich bald in löslichen umwandelt, aber sofort in Aether sich löst und in Octaëdern sich abscheidet. Er erklärt diese Erscheinung durch die vorübergehende Bildung eines *Hydrats* des *Disulfids*, welches rasch in Schwefelwasserstoff und amorphen Schwefel von besonderer Natur zerfällt. Eine ähnliche Reaction findet mit Alkoholen und Aethern, besonders dem gewöhnlichen statt. — Bezüglich der Prioritätsansprüche von Maquenne (1) wegen der Bildung des *perlmutterglänzenden Schwefels* führt Er aus, daſs diese Beobachtung schon von Thenard (2) gemacht wurde, und daſs Er nur den Beweis führen wollte, daſs diese Krystalle reiner Schwefel sind. Er hält ferner die Ansicht aufrecht, daſs die letzteren verschieden sind von dem gewöhnlichen octaëdrischen Schwefel, denn sie wandeln sich unter Gelb- und Trübwerden in Octaëder um, zweitens rufen sie, in eine übersättigte Lösung des Schwefels in Benzol gebracht, eine perlmutterglänzende

(1) Dieser Bericht S. 390. — (2) Ann. chim. phys. [2] 48, 83.

Abscheidung hervor, während octaëdrischer Schwefel nur Octaëder giebt.

Berthelot (1) bemerkte zu der ersten Mittheilung von Sabatier (S. 387), daſs diese neue Modification des *Schwefels* möglicherweise derjenigen nahe stehe, welche sich bilde, wenn man den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel mit Schwefelwasserstoff in Berührung lasse (2). Der Schwefel wird dann auch löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Veränderung ist von einer Wärmeentwickelung von 2,7 cal für 1 g begleitet (3). Dieser Schwefel bildet einen besonderen isomeren Zustand, welcher seinerseits in octaëdrischen Schwefel unter einer Wärmeabsorption von — 2,6 cal für 1 g übergehen kann (3).

Maquenne (4) erinnerte daran, daſs Er (5) auf ähnliche Weise diesen *perlmutterglänzenden Schwefel* erhalten habe. Nach Seinen neueren Beobachtungen schmelzen diese Krystalle bei 117°, haben eine Dichte von 2,045 und haben die Form eines orthorhombischen Prismas von 106°20′, welches sich von einem normalen Octaëder durch Verlängerung zweier anliegender Flächen ableitet. Diese Form gehört daher der octaëdrischen Modification des Schwefels an und ist keine neue Modification desselben.

Wie Sabatier und Berthelot (s. oben und S. 389) so wandte sich auch D. Gernez (6) gegen die von Maquenne behauptete Identität dieser perlmutterglänzenden Blättchen mit dem *octaëdrischen Schwefel*. Wenn man die Krystalle in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Alkohol u. s. w. entstehen läſst, so lassen sie sich, wenn man die Gegenwart octaëdrischen Schwefels vermeidet, wochenlang unverändert aufbewahren. Berührt man jedoch eine Spitze eines solchen Krystalls mit einem Octaëder, so beginnt sofort die Umwandlung. Der Schwefel wird undurchsichtig und man kann sehr gut den Fortgang dieser Entglasung verfolgen. Mittelst einer

(1) Compt. rend. **100**, 1328. — (2) JB. f. 1857, 109 u. ff. — (3) JB. f. 1872, 131. — (4) Compt. rend. **100**, 1499. — (5) JB. f. 1884, 336. — (6) Compt. rend. **100**, 1584.

Loupe bemerkt man dann, daſs der Krystall sich in eine Reihe kleiner durchsichtiger Octaëderchen auflöst. Hatte derselbe gröſsere Dimensionen, so erhält man die octaëdrischen Nadeln, welche schon St. Claire-Deville (1) beobachtet hat. Ein solches Umwandlungsproduct war es wahrscheinlich, welches Maquenne für die perlmutterglänzende Modification gehalten. Diese befindet sich in einem sehr unstabilen Gleichgewichtszustand, welcher die genaue Bestimmung ihrer Krystallform zu einer sehr schwierigen macht; sie läſst sich jedoch leicht von der octaëdrischen Modification unterscheiden, welche bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist.

A. Winkelmann (2) hat eine Betrachtung mitgetheilt, nach welcher die von Landolt (3) für die *Existenzdauer der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure) in wässerigen Lösungen* aufgestellte Formel, in welcher die Beziehung der Existenzdauer zur Wassermenge eine einfache, die Abhängigkeit derselben von der Temperatur eine complicirte ist, unter Annahme gewisser Hypothesen einen einfachen Zusammenhang erhält. Das Zerfallen der unterschwefligen Säure wird bedingt durch den Zusammenstoſs gewisser Moleküle. Je häufiger und je stärker die Moleküle pro Volumeinheit zusammentreffen, um so schneller wird der Schwefel ausgeschieden. Beschränkt man sich nur auf die Temperatur, so genügt es, die Aenderungen zu betrachten, welche diese Stöſse durch Temperaturänderungen erleiden. Setzt man die mittlere Geschwindigkeit der Gewichtsmoleküle bei einer bestimmten Temperatur gleich v, so ist die Stärke des Stoſses proportional v und da die Anzahl der Stöſse in der Zeiteinheit ebenfalls proportional v^2 oder dem Quadrat der Geschwindigkeit ist, so wird die Existenzdauer umgekehrt proportional v^2 sein müssen, oder $E = \frac{n.a}{v^2}$, wo a eine Constante bezeichnet. Ueber die Geschwindigkeit der Moleküle im flüssigen Zustande ist nichts weiter bekannt, als daſs dieselbe mit wachsender Temperatur zunimmt. Betrachtet man

(1) JB. f. 1852, 335. — (2) Ber. 1885, 406. — (3) JB. f. 1883, 289.

aber die Erklärung des Verdampfungsprocesses, wie sie von Clausius gegeben wurde, so liegt die Annahme nahe, dafs die Geschwindigkeit der *Flüssigkeitsmoleküle* in einer nahen Beziehung zum Druck des gesättigten Dampfes der gleichen Flüssigkeit stehe. Unter der Voraussetzung, dafs dieser Druck proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit v ist, so wird die Existenzdauer $E_t = \frac{n.A}{p_t}$. Diese Formel wurde an den Beobachtungen von Landolt geprüft und es ergab sich, dafs dieselbe, welche nur eine Constante enthält, die Beobachtungen besonders in den höheren Temperaturen besser darstellt, als die von Landolt gegebene Formel mit drei Constanten.

Nach Beobachtungen von E. Mathieu-Plessy (1) wirkt die *Essigsäure* nur schwach zersetzend auf die *Thiosulfate des Natriums und Kaliums* ein. Wird eine kalt gesättigte Lösung von Natriumthiosulfat mit der Hälfte ihres Volumens Essigsäure von 8° Bé. versetzt, so scheiden sich bis zur Krystallisation der Lösung bei 20 bis 25° (3 bis 4 Tage) nur 1$^1/_2$ Proc. Schwefel ab. Diese Lösung, in welcher die zugesetzte Essigsäure gerade zur Bindung des Natriums des Thiosulfats ausreicht, giebt viel schönere und gröfsere Krystalle, als eine wässerige Lösung von gleicher Concentration. Die essigsaure Lösung des Thiosulfats, mit Magnesium zusammengebracht, entwickelt unter Erwärmung stürmisch ein Gemenge von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, ohne dafs sich reichlicher Schwefel abscheiden würde als bei der kalten Lösung. Die alkalischen Thiosulfate zeigen selbst in eisessigsaurer Lösung eine genügende Stabilität, um sie den Sulfaten an die Seite stellen zu können. Diese Thatsache scheint Ihm dafür zu sprechen, dafs die *Thioschwefelsäure* wirklich als eine substituirte Schwefelsäure aufgefafst werden müsse.

P. Jochum (2) hat die *Einwirkung des Natriumthiosulfats* (unterschwefligs. Natrons) *auf Metallsalze* ausführlicher unter-

(1) Compt. rend. **101**, 59. — (2) Chem. Centr. 1885, 642; Ausz. aus der Inaugural-Dissertation. Berlin 1885.

sucht. Versetzt man die gesättigte Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die an der Luft sich sehr bald unter Schwefelabscheidung zersetzt, mit 98procentigem Alkohol aber zu einer Krystallmasse von der Zusammensetzung $Na_2S_2O_3 . 3H_2O$ erstarrt und welche sich von dem gewöhnlichen, 5 Mol. Wasser enthaltenden Salz durch seine starke Zersetzlichkeit an feuchter Luft unterscheidet. Setzt man zu einer conc. *Kupfervitriollösung* eine kalte gesättigte Natriumthiosulfatlösung, so färbt sich die Lösung zuerst grün, bei weiterem Zusatz gelb und wird bei fortgesetztem Zusatz schliefslich wasserhell. Aus der grüngefärbten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein intensiv gelbes Krystallpulver ab, das abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen der Zusammensetzung eines *Kupfernatriumthiosulfats* $5Cu_2S_2O_3 . 4Na_2S_2O_3 . 8H_2O$ entspricht. Beim Uebergiefsen mit verdünnter Salzsäure verwandelt es sich in eine weifse Masse, die sich zunächst ohne Entwickelung von schwefliger Säure löst. Nach einigen Secunden und beim Erhitzen tritt eine Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure, Abscheidung von Schwefel und Schwefelkupfer ein, wobei sich die Lösung färbt. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich ebenso, conc. Schwefelsäure färbt die Verbindung dunkelbraun, Ammoniak löst sie wasserhell. Setzt man soviel Natriumthiosulfat zur Kupferlösung, bis dieselbe gelb geworden ist und läfst 24 Stunden stehen, so erhält man ein in Nadeln krystallisirendes *gelbes Salz* von der Zusammensetzung $5Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 2Na_2SO_4 . H_2O$. Die durch überschüssiges Natriumthiosulfat erhaltene farblose Lösung zersetzt sich beim Stehen über Schwefelsäure oder Chlorcalcium unter Dunkelwerden. Fällt man jedoch mit absolutem Alkohol, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die abgehoben und mit Alkohol überschichtet zu einer wasserhellen Krystallmasse erstarrt. Die Zusammensetzung dieses *Salzes* entsprach der Formel $Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 6H_2O$, welche bis auf den Wassergehalt mit dem von Rammelsberg (1) beschriebenen Salz übereinstimmt. Bei

(1) Ann. Phys. [1] **56**, 323.

Anwendung von Kupferchlorid statt Kupfersulfat erhält man weniger gut charakterisirte Verbindungen. Beim Mischen der Lösungen fällt sofort eine braune Verbindung aus, welche sich auf weiteren Zusatz von Thiosulfat weifs färbt und als zähe breiartige Masse von der empirischen Zusammensetzung $Cu_4Na_6S_6O_{22}$ zu Boden sinkt. Mit Wasser behandelt zersetzt sich dieses Salz in der Kälte unter Abscheidung gelblich-weifser Flocken, die schnell braun werden und Schwefelkupfer absetzen. Behandelt man diesen Niederschlag vor der Entfernung der Mutterlauge weiter mit Natriumthiosulfat, so erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher sich als ein reichlicher gelber Niederschlag die *Verbindung* $5\,Cu_2S_2O_3 . 4\,Na_2S_2O_3 . 6\,H_2O$ abscheidet. Setzt man noch mehr Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung hinzu, so erhält man dasselbe Salz wie beim Kupfersulfat. Ein von freier Säure möglichst befreites Kupferchlorid giebt mit Natriumthiosulfat eine gelbe Fällung, die sich im Ueberschufs des letzteren Salzes mit gelber Farbe löst, worauf wieder Entfärbung eintritt. Der *gelbe Körper* war nach der Formel $Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . H_2O$ zusammengesetzt; er ist amorph, unlöslich in Wasser und mit dem von Russel (1) beschriebenen identisch. Aus der Lösung dieses Salzes in thioschwefelsaurem Natron bis zur Gelbfärbung krystallisiren gelb gefärbte Nadeln aus, welche jedoch noch Schwefelkupfer enthalten. Fällt man, anstatt zu verdunsten, diese Lösung mit Alkohol, so gewinnt man den in schwach gelben Nadeln krystallisirenden *Körper* $7\,Na_2S_2O_3 . 2\,Cu_2S_2O_3 . 12\,H_2O$, welcher sich in ganz verdünnter Salzsäure unter Grünfärbung, die bald einer Rothfärbung Platz macht, löst, wobei sich relativ langsam Schwefel und Kupfersulfid abscheidet. Aus der bis zum Farbloswerden mit Natriumthiosulfat versetzten Lösung fällt Alkohol den *Körper* $7\,Na_2S_2O_3 . 2\,Cu_2S_2O_3 . 2\,H_2O$. — Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Blei mit Natriumthiosulfat, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von *Bleithiosulfat* (2) PbS_2O_3, der sich in überschüssigem Natriumthiosulfat löst. Aus dieser

(1) Chem. Zeitung **9**, 233. — (2) Ann. Chem. Pharm. **40**, 98.

Lösung fällt Alkohol die leicht zersetzliche *Verbindung* $5 Na_2S_2O_3 . 2 PbS_2O_3 . 60 H_2O$ (?). Fügt man zu der conc. Lösung von Natriumthiosulfat so lange Bleiacetat, als sich der entstehende Niederschlag noch auflöst, so gelangt man zu dem von Lenz (1) beschriebenen *Salze* $2 Na_2S_2O_3 . PbS_2O_3$. — Thalliumnitrat mit Natriumthiosulfat gefällt giebt das beständige *Thalliumthiosulfat* $Tl_2S_2O_3$; versetzt man die ziemlich conc. Lösung des Thalliumnitrats so lange mit Natriumthiosulfat, bis sich der Niederschlag wieder löst, so bilden sich in der Lösung nach einiger Zeit lange weifse seideglänzende Nadeln des *Thalliumdoppelsalzes* $3 Na_2S_2O_3 . 2 Tl_2S_2O_3 . 8 H_2O$ (2). Essigs. Cadmium mit einer conc. Lösung von Natriumthiosulfat und darauf mit Alkohol versetzt, giebt eine dicke ölige hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher über Schwefelsäure grofse dünne durchsichtige gelbe beständige Tafeln der *Cadmiumverbindung* $3 Na_2S_2O_3 . CdS_2O_3 . 16 H_2O$ krystallisiren. — Verfährt man beim Zusammenbringen von Natriumthiosulfat mit Chlorsilber nach der von Lenz (1) gegebenen Vorschrift und fällt die Lösung mit Alkohol, so erhält man das *Silberdoppelsalz* $6 Na_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3 . 21 H_2O$, das über Schwefelsäure 7 Mol. Krystallwasser abgiebt. — Bei der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf *Goldchlorid* wurde die *Verbindung* $6 Na_2S_2O_3 . Au_2S_2O_3 . 10 H_2O$, bei derjenigen auf *Platinchlorid* das *Salz* $6 Na_2S_2O_3 . PtS_2O_3 . 19 H_2O$ gewonnen; auch gelang es, ein in orangefarbenen Nadeln krystallisirendes *Salz* $7 Na_2S_2O_3 . 2 PtS_2O_3 . 18 H_2O$ darzustellen. Beim Uebersättigen einer Lösung von Natriumthiosulfat mit Ammoniumplatinchlorid bildet sich die schon von Schottländer (3) erhaltene *Verbindung* $3 Na_2S_2O_3 . PtS_2O_3 . 10 H_2O$, bei der Krystallisation aus absolutem Alkohol aber $4 Na_2S_2O_3 . PtS_2O_3 . 10 H_2O$. — Aus Zinksulfat und Natriumthiosulfat (gleiche Theile) und Fällen mit absolutem Alkohol entstehen wasserhelle blätterige Krystalle des *Zinkdoppelsalzes* $Na_2S_2O_3 . 2 ZnS_2O_3 . 23 H_2O$, welche über Schwefelsäure 7 Mol. Wasser verlieren;

(1) Ann. Chem. Pharm. **40**, 94. — (2) Vgl. Werther, JB. f. 1864, 248. — (3) JB. f. 1866, 268.

aus conc. Lösungen von Mangansulfat und Natriumthiosulfat und durch Fällen mit Alkohol und Aether resultirt das *Mangandoppelsalz* $2Na_2S_2O_3 . MnS_2O_3 . 16H_2O$ in kleinen stahlblauen Krystallen, die sich an der Luft leicht unter Abscheidung von Mangansulfür zersetzen. — Aus der Lösung von Kobaltchlorür in Natriumthiosulfat erhält man durch Fällen mit absolutem Alkohol kleine, dunkelblaue, quadratische Krystalle des *Kobaltdoppelsalzes* $5Na_2S_2O_3 . 2CoS_2O_3 . 25H_2O$, welche leicht verwittern und sich in Wasser mit Rosafarbe lösen. — Eine conc. ammoniakalische Nickellösung mit Natriumthiosulfat versetzt und mit Alkohol gefällt sowie mehrmals daraus umkrystallisirt, liefert hellgrüne durchsichtige Blättchen des *Nickeldoppelsalzes* $5Na_2S_2O_3 . 2NiS_2O_3 . 25H_2O$.

H. Frey (1) hat die *Basicität der Unterschwefelsäure* festzustellen versucht. Nach W. Ostwald (2) besteht ein Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren darin, dafs bei letzteren die lösende Kraft, die sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Zusatz ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einflufs war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten. Er hat sich nun dieser Ostwald'schen Methode der Katalyse des Methylacetats (3) bedient und nachgewiesen, dafs die Unterschwefelsäure ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten zeigt, und dafs daher in Uebereinstimmung mit einer schon früher ausgesprochenen Vermuthung von Kolbe (4) die Unterschwefelsäure als einbasische Säure anzusprechen ist.

N. v. Klobukow (5) stellte reines *tetrathions. Natrium* auf folgendem einfachen Wege dar. Man vermischt äquivalente Mengen Natriumthiosulfat und Jod beide in trockenem Zustande mit einander, läfst sie dann unter Zusatz von ganz wenig Wasser auf einander einwirken und fällt das gelöste Product

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 223. — (2) JB. f. 1881, 11. In dem dort befindlichen Citat (6) ist eine Abhandlung von Ostwald J. pr. Chem. [2] **28**, 209 unberücksichtigt geblieben. — (3) JB. f. 1883, 18. — (4) JB. f. 1879, 203. — (5) Ber. 1885, 1869.

mit Alkohol, wobei das Natriumtetrathionat fast vollständig als fein krystallinischer Niederschlag ausfällt, während das Jodnatrium gröfstentheils gelöst bleibt und sich durch Auswaschen mit Alkohol vollends entfernen läfst. Dieses Verfahren beruht darauf, dafs die beim Auflösen des Natriumthiosulfats latent werdende Wärme die bei der Einwirkung der beiden Körper freiwerdende Reactionswärme überwiegt und dadurch das entstandene Tetrathionat vor der Zersetzung schützt. Bei dieser Zersetzung des Natriumtetrathionats in conc. Lösungen tritt neben Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Trithionat auch noch schweflige Säure auf, ein Beweis, dafs die Zersetzung weiter geht, als es Kefsler (1), der dieselbe genauer studirt hatte, vermuthete.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (2) haben die Einwirkung der *Pyroschwefelsäure auf Metalle* näher untersucht. Trägt man fein vertheiltes reducirtes *Silber* in Pyroschwefelsäure ein, welche bis zu ihrem Schmelzpunkt erwärmt ist, so löst sich das Metall, nachdem ein momentanes Aufbrausen vorüber ist, rasch und ohne Gasentwickelung sowie unter merklicher Temperaturerhöhung auf. Giefst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich Silbersulfat aus und das Wasser beladet sich mit Schwefelidoxyd. *Quecksilber* verhält sich ganz ebenso. In dem Mafse als die Reaction fortschreitet, scheidet sich schwefels. Quecksilberoxydul im festen Zustande ab, und wenn die Säure viel Schwefeltrioxyd enthält, kann die Masse ganz erstarren. In einem Falle konnte auch eine schwache Entwickelung von Schwefeldioxyd wahrgenommen werden. Giefst man die Lösung in Wasser, so wird schwefels. Quecksilberoxydul, gemischt mit metallischem Quecksilber, gefällt, ohne dafs sich schweflige Säure entwickelt. Die Ursache, warum sich beim Lösen dieser Metalle nicht sofort Schwefeldioxyd entbindet, liegt in dem bedeutenden Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für schweflige Säure; die Abscheidung des metallischen Quecksilbers beruht in der Wirkung des *Schwefel-*

(1) J. pr. Chem. [1] **47**, 33. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 636.

aus conc. Lösungen von Mangansulfat und Natriumthiosulfat und durch Fällen mit Alkohol und Aether resultirt das *Mangandoppelsalz* $2 Na_2S_2O_3 . MnS_2O_3 . 16 H_2O$ in kleinen stahlblauen Krystallen, die sich an der Luft leicht unter Abscheidung von Mangansulfür zersetzen. — Aus der Lösung von Kobaltchlorür in Natriumthiosulfat erhält man durch Fällen mit absolutem Alkohol kleine, dunkelblaue, quadratische Krystalle des *Kobaltdoppelsalzes* $5 Na_2S_2O_3 . 2 CoS_2O_3 . 25 H_2O$, welche leicht verwittern und sich in Wasser mit Rosafarbe lösen. — Eine conc. ammoniakalische Nickellösung mit Natriumthiosulfat versetzt und mit Alkohol gefällt sowie mehrmals daraus umkrystallisirt, liefert hellgrüne durchsichtige Blättchen des *Nickeldoppelsalzes* $5 Na_2S_2O_3 . 2 NiS_2O_3 . 25 H_2O$.

H. Frey (1) hat die *Basicität der Unterschwefelsäure* festzustellen versucht. Nach W. Ostwald (2) besteht ein Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren darin, daſs bei letzteren die lösende Kraft, die sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Zusatz ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einfluſs war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten. Er hat sich nun dieser Ostwald'schen Methode der Katalyse des Methylacetats (3) bedient und nachgewiesen, daſs die Unterschwefelsäure ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten zeigt, und daſs daher in Uebereinstimmung mit einer schon früher ausgesprochenen Vermuthung von Kolbe (4) die Unterschwefelsäure als einbasische Säure anzusprechen ist.

N. v. Klobukow (5) stellte reines *tetrathions. Natrium* auf folgendem einfachen Wege dar. Man vermischt äquivalente Mengen Natriumthiosulfat und Jod beide in trockenem Zustande mit einander, läſst sie dann unter Zusatz von ganz wenig Wasser auf einander einwirken und fällt das gelöste Product

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 223. — (2) JB. f. 1881, 11. In dem dort befindlichen Citat (6) ist eine Abhandlung von Ostwald J: pr. Chem. [2] **28**, 209 unberücksichtigt geblieben. — (3) JB. f. 1883, 18. — (4) JB. f. 1879, 203. — (5) Ber. 1885, 1869.

mit Alkohol, wobei das Natriumtetrathionat fast vollständig als fein krystallinischer Niederschlag ausfällt, während das Jodnatrium gröfstentheils gelöst bleibt und sich durch Auswaschen mit Alkohol vollends entfernen läfst. Dieses Verfahren beruht darauf, dafs die beim Auflösen des Natriumthiosulfats latent werdende Wärme die bei der Einwirkung der beiden Körper freiwerdende Reactionswärme überwiegt und dadurch das entstandene Tetrathionat vor der Zersetzung schützt. Bei dieser Zersetzung des Natriumtetrathionats in conc. Lösungen tritt neben Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Trithionat auch noch schweflige Säure auf, ein Beweis, dafs die Zersetzung weiter geht, als es Kefsler (1), der dieselbe genauer studirt hatte, vermuthete.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (2) haben die Einwirkung der *Pyroschwefelsäure auf Metalle* näher untersucht. Trägt man fein vertheiltes reducirtes *Silber* in Pyroschwefelsäure ein, welche bis zu ihrem Schmelzpunkt erwärmt ist, so löst sich das Metall, nachdem ein momentanes Aufbrausen vorüber ist, rasch und ohne Gasentwickelung sowie unter merklicher Temperaturerhöhung auf. Giefst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich Silbersulfat aus und das Wasser beladet sich mit Schwefelidoxyd. *Quecksilber* verhält sich ganz ebenso. In dem Mafse als die Reaction fortschreitet, scheidet sich schwefels. Quecksilberoxydul im festen Zustande ab, und wenn die Säure viel Schwefeltrioxyd enthält, kann die Masse ganz erstarren. In einem Falle konnte auch eine schwache Entwickelung von Schwefeldioxyd wahrgenommen werden. Giefst man die Lösung in Wasser, so wird schwefels. Quecksilberoxydul, gemischt mit metallischem Quecksilber, gefällt, ohne dafs sich schweflige Säure entwickelt. Die Ursache, warum sich beim Lösen dieser Metalle nicht sofort Schwefeldioxyd entbindet, liegt in dem bedeutenden Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für schweflige Säure; die Abscheidung des metallischen Quecksilbers beruht in der Wirkung des *Schwefel-*

(1) J. pr. Chem. [1] **47**, 33. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 636.

aus conc. Lösungen von Mangansulfat und Natriumthiosulfat und durch Fällen mit Alkohol und Aether resultirt das *Mangandoppelsalz* $2 Na_2S_2O_3 . MnS_2O_3 . 16 H_2O$ in kleinen stahlblauen Krystallen, die sich an der Luft leicht unter Abscheidung von Mangansulfür zersetzen. — Aus der Lösung von Kobaltchlorür in Natriumthiosulfat erhält man durch Fällen mit absolutem Alkohol kleine, dunkelblaue, quadratische Krystalle des *Kobaltdoppelsalzes* $5 Na_2S_2O_3 . 2 CoS_2O_3 . 25 H_2O$, welche leicht verwittern und sich in Wasser mit Rosafarbe lösen. — Eine conc. ammoniakalische Nickellösung mit Natriumthiosulfat versetzt und mit Alkohol gefällt sowie mehrmals daraus umkrystallisirt, liefert hellgrüne durchsichtige Blättchen des *Nickeldoppelsalzes* $5 Na_2S_2O_3 . 2 NiS_2O_3 . 25 H_2O$.

H. Frey (1) hat die *Basicität der Unterschwefelsäure* festzustellen versucht. Nach W. Ostwald (2) besteht ein Unterschied zwischen ein- und mehrbasischen Säuren darin, dafs bei letzteren die lösende Kraft, die sie auf unlösliche Verbindungen ausüben, durch Zusatz ihrer neutralen Salze vermindert, bei den einbasischen Säuren aber durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze vermehrt wird. Ein gleicher Einflufs war auch bei der Einwirkung der Säuren mit ihren Salzen auf Methylacetat zu erwarten. Er hat sich nun dieser Ostwald'schen Methode der Katalyse des Methylacetats (3) bedient und nachgewiesen, dafs die Unterschwefelsäure ein der Chlorwasserstoffsäure analoges Verhalten zeigt, und dafs daher in Uebereinstimmung mit einer schon früher ausgesprochenen Vermuthung von Kolbe (4) die Unterschwefelsäure als einbasische Säure anzusprechen ist.

N. v. Klobukow (5) stellte reines *tetrathions. Natrium* auf folgendem einfachen Wege dar. Man vermischt äquivalente Mengen Natriumthiosulfat und Jod beide in trockenem Zustande mit einander, läfst sie dann unter Zusatz von ganz wenig Wasser auf einander einwirken und fällt das gelöste Product

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 223. — (2) JB. f. 1881, 11. In dem dort befindlichen Citat (6) ist eine Abhandlung von Ostwald J. pr. Chem. [2] **23**, 209 unberücksichtigt geblieben. — (3) JB. f. 1883, 18. — (4) JB. f. 1879, 203. — (5) Ber. 1885, 1869.

mit Alkohol, wobei das Natriumtetrathionat fast vollständig als fein krystallinischer Niederschlag ausfällt, während das Jodnatrium gröſstentheils gelöst bleibt und sich durch Auswaschen mit Alkohol vollends entfernen läſst. Dieses Verfahren beruht darauf, daſs die beim Auflösen des Natriumthiosulfats latent werdende Wärme die bei der Einwirkung der beiden Körper freiwerdende Reactionswärme überwiegt und dadurch das entstandene Tetrathionat vor der Zersetzung schützt. Bei dieser Zersetzung des Natriumtetrathionats in conc. Lösungen tritt neben Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Trithionat auch noch schweflige Säure auf, ein Beweis, daſs die Zersetzung weiter geht, als es Keſsler (1), der dieselbe genauer studirt hatte, vermuthete.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (2) haben die Einwirkung der *Pyroschwefelsäure auf Metalle* näher untersucht. Trägt man fein vertheiltes reducirtes *Silber* in Pyroschwefelsäure ein, welche bis zu ihrem Schmelzpunkt erwärmt ist, so löst sich das Metall, nachdem ein momentanes Aufbrausen vorüber ist, rasch und ohne Gasentwickelung sowie unter merklicher Temperaturerhöhung auf. Gieſst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich Silbersulfat aus und das Wasser beladet sich mit Schwefelidoxyd. *Quecksilber* verhält sich ganz ebenso. In dem Maſse als die Reaction fortschreitet, scheidet sich schwefels. Quecksilberoxydul im festen Zustande ab, und wenn die Säure viel Schwefeltrioxyd enthält, kann die Masse ganz erstarren. In einem Falle konnte auch eine schwache Entwickelung von Schwefeldioxyd wahrgenommen werden. Gieſst man die Lösung in Wasser, so wird schwefels. Quecksilberoxydul, gemischt mit metallischem Quecksilber, gefällt, ohne daſs sich schweflige Säure entwickelt. Die Ursache, warum sich beim Lösen dieser Metalle nicht sofort Schwefeldioxyd entbindet, liegt in dem bedeutenden Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für schweflige Säure; die Abscheidung des metallischen Quecksilbers beruht in der Wirkung des *Schwefel-*

(1) J. pr. Chem. [1] **47**, 33. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 636.

ergab sich, dafs das Salz auf 1 At. Baryum 2 At. Schwefel und 1 At. Selen enthält, so dafs sich die Bildung der Säure aus folgender Gleichung ergiebt : $3SO_2 + SeO_2 + 2H_2O = H_2S_2SeO_6 + H_2SO_4$. Durch Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure auf selenige Säure entsteht somit eine der *Trithionsäure* analoge *Selen*verbindung, die sich von derselben dadurch unterscheidet, dafs in ihr 1 Atom Schwefel durch 1 Atom Selen vertreten ist. Es ist diese im freien Zustande bisher noch unbekannte Säure dieselbe, deren *Kaliumsalz* Rathke (1) durch Digeriren einer neutralen Lösung von Kaliumsulfit mit Selen in kleinen schwerlöslichen Krystallen erhalten und als *selentrithionsaures Kalium* beschrieben hat. — Wird schweflige Säure mit überschüssiger seleniger Säure behandelt, so verschwindet der Geruch sehr bald, indem sich eine zweite, von der oben beschriebenen verschiedene Säure bildet. Dieselbe ist weniger beständig, zerfällt beim Kochen ihrer Lösung, erleidet im Licht allmähliche Zersetzung und wird durch Säuren und Alkalien leicht zerlegt; sie läfst sich dagegen durch Baryumcarbonat neutralisiren, doch ist die Lösung dieses Salzes weniger leicht rein zu erhalten. Die bisher unternommenen Analysen führten zu unbrauchbaren Resultaten, doch scheint hier eine *Selentrithionsäure* vorzuliegen, in der jedoch 2 Atome Selen enthalten sind. Ihre Bildung würde dann gemäfs der Gleichung : $2SO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = H_2SSe_2O_6 + H_2SO_4$ erfolgen.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (2) haben die Wechselwirkung zwischen *seleniger Säure* und *Schwefelwasserstoff* einerseits und *schwefliger Säure* und *Selenwasserstoff* andererseits näher untersucht. Schwefelwasserstoff und *selenige Säure* wirken in doppelter Weise auf einander ein. Eine sehr kalte verdünnte Lösung von seleniger Säure giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben pulverigen Niederschlag von der Zusammensetzung SeS_2. Bei warmer Lösung bildet sich Schwefelsäure und der Niederschlag enthält weniger Schwefel; bei einem Versuch, wobei die Lösung kochend erhalten wurde, nur $^2/_5$, bei einem andern $^2/_3$ At. ent-

(1) JB. f. 1865, 144. — (2) Ber. 1885, 1212; Chem. Soc. J. 47, 441.

sprechend. Daneben entweicht viel Schwefel mit den Wasserdämpfen, so daſs das condensirte Wasser milchig ist. *Selenwasserstoff* im Ueberschuſs giebt mit schwefliger Säure Selen, Wasser und Schwefelwasserstoff. Setzt man eine schwache Lösung von schwefliger Säure allmählich und unter Umrühren zu einer concentrirten Lösung von Selenwasserstoff, so daſs von letzterem noch unzersetzt bleibt, so wird nur Selen gefällt, ganz frei von Schwefel, während in der Mutterlauge Schwefelwasserstoff sich vorfindet. Leitet man andererseits Selenwasserstoff durch eine Lösung von schwefliger Säure, so wird ein orangerother Niederschlag erzeugt, der schwefelhaltig ist. Bei einem Versuch, bei welchem absichtlich etwas schweflige Säure unzersetzt gelassen worden war, enthielt der Niederschlag Schwefel, ensprechend 0,95 At. auf 2 At. Selen. Zur *Darstellung* des *Selenwasserstoffs* bedienten Sie sich des *Seleneisens*, das durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspänen und Selen in einem Graphittiegel im Windofen erzeugt war. Bei diesem Versuch ging jedoch der gröſste Theil des Selens als Dampf verloren. Nachdem das Eisen heiſs geworden war, wurde mehr Selen zugefügt, welches sich nun unter geringerem Verlust und unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Selen verband. Die geschmolzene Masse wurde in eine Form gegossen und abgekühlt; sie ist äuſserlich von dem Schwefeleisen nicht zu unterscheiden. Da sie nicht sehr empfindlich gegen verdünnte Säuren ist, so wurde sie im gepulverten Zustand mit Salzsäure erwärmt, wodurch ein constanter Strom von Selenwasserstoff erhalten wurde. Das auf obige Weise bereitete Seleneisen war hauptsächlich die Verbindung FeSe, dem jedoch, wie beim Schwefeleisen, noch etwas unverbundenes Eisen, andererseits aber auch eine kleine Menge von Zweifachseleneisen beigemengt war. Die Lösung des Selenwasserstoffs in Wasser ist viel empfindlicher gegen Luft als Schwefelwasserstoffwasser und wird schnell roth an der Oberfläche. Aehnlich wie Sauerstoff wirkt auch der *Schwefel* zersetzend auf Selenwasserstoff ein und färbt sich sofort an der Oberfläche durch gefälltes Selen, erst orange, dann roth und schlieſslich braunroth. Durch diese Einwirkung des Schwefels auf Selenwasser-

stoff erklärt sich, warum überschüssiger Selenwasserstoff mit schwefliger Säure einen Niederschlag von reinem Selen erzeugt. Die Existenz von anderen Verbindungen der beiden Elemente als des schon von Ditte (1) beschriebenen sehr unbeständigen *Einfachschwefelselens* ist nicht nachzuweisen, indem alle bei der Einwirkung von Schwefel und Selenverbindungen entstehenden Niederschläge als Gemenge von Schwefel und Selen bezw. von Einfachschwefelselen betrachtet werden müssen.

B. Rathke (2) wies gelegentlich der von Divers und Shimidzu (3) über das *Schwefelselen* gemachten Betrachtungen auf frühere Untersuchungen über diesen Gegenstand hin und theilte weitere Beobachtungen in dieser Richtung mit. Wie Er (4) schon früher gezeigt hatte, erhält man durch Auflösen der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure oder durch Zusammenschmelzen von Selen und Schwefel erhaltenen Producte in Schwefelkohlenstoff prismatische Krystalle von verschiedenem Selengehalt und verschiedener Löslichkeit, welche sich jedoch durch Umkrystallisiren nicht oder nur schwierig in Producte von bestimmter Zusammensetzung zerlegen lassen. Das durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente erhaltene Schwefelselen wurde nach dem Erkalten auf 100° erhitzt, wodurch es krystallinisch und der Auflösung leichter zugänglich wird, während zugleich vorhandenes freies Selen in die unlösliche Modification übergeht. Durch systematisches Umkrystallisiren gelang es, als selenreichste Krystallisation eine der Formel Se_4S nahe entsprechende zu erhalten. Es mag somit Se_4S die obere Grenze sein, während nach Seinen (4) früheren Erfahrungen etwa SeS_3 oder vielleicht SeS_4 als untere Grenze des prismatischen Schwefelselens betrachtet werden kann. Dazwischen giebt es aber noch andere Verbindungen von mittlerer Löslichkeit, welche sich von jenen nur schwierig trennen lassen und welche möglicherweise, um dem Gesetz des Isomorphismus zu genügen, ein Gemisch darstellen von Se_4S, Se_3S_2, Se_2S_3, SeS_4.

(1) JB. f. 1871, 221. — (2) Ber. 1885, 1534. — (3) Dieser JB. S. 402. — (4) JB. f. 1869, 210; f. 1870, 244.

Es wird dadurch die Vermuthung nahe gelegt, daſs allgemein solche Elemente, die einander sehr ähnlich sind und deſshalb nur ein schwaches Vereinigungsvermögen zu einander haben, sich in mehreren, vielleicht in vielen Verhältnissen verbinden können zu Producten von stets gleicher Krystallform, dann wird es aber auch zweifelhaft, ob die *Isomorphie* auch in diesem Fall an die Voraussetzung gleicher *Atomzahl* gebunden ist. Es scheint sogar die Frage nicht ohne Weiteres abgewiesen werden zu dürfen, ob nicht solche Elemente sich *in jedem Verhältniſs* verbinden können. Es erinnert dieſs an Beobachtungen, welche an *Metalllegirungen* gemacht worden sind. Cooke (1) erhielt in wohl ausgebildeten Krystallen eine Legirung von 43 Thln. *Zink* mit 57 Thln. *Antimon*, entsprechend der Formel Zn_3Sb_2 aus einer Schmelze, welche die beiden Metalle ungefähr in diesem Verhältniſs enthielt. Als die Menge des Zinks erhöht wurde, wurde auch die Zusammensetzung der Krystalle, nicht aber ihre Form merklich beeinfluſst. Es scheint hier eine eigenthümliche Art der Verbindung vorzuliegen, welche nur zwischen solchen Elementen vorkommt, die ein sehr geringes Vereinigungsvermögen zu einander haben. Es wären dieſs chemische Verbindungen nach stetig veränderlichem Verhältniſs.

Nach D. Klein und J. Morel (2) krystallisirt die *tellurige Säure* in zwei verschiedenen Formen, je nachdem sie auf nassem oder trockenem Weg erhalten wird. Die auf nassem Wege erhaltenen Octaëder gehören dem quadratischen System an, ihr specifisches Gewicht ist 5,65 bis 5,68 bei 0°. Die auf trockenem Wege durch Schmelzen und Erkaltenlassen erhaltenen prismatischen Nadeln sind rhombisch; ihr specifisches Gewicht ist 5,88 bis 5,91 bei 0°. Das schon früher (3) von Ersterem beschriebene *basische Tellurnitrat* $4\,TeO_2 . N_2O_5 . 1{,}5\,H_2O$ krystallisirt gleichfalls in orthorhombischen Prismen. Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf *tellurigs. Kalium* erhielten Sie ein weiſses amorphes Pulver, welches durch Wasser nicht zersetzt wurde, darin wenig

(1) JB. f. 1855, 389. — (2) Compt. rend. **100**, 1140. — (3) JB. f. 1884, 354.

löslich war und beim Schmelzen unter Aufblähen Wasser verlor. Es bestand aus einem *Kaliumhexatellurit* $6 TeO_2 . K_2O . 2 H_2O$. Ein *Tellurphosphat* (?) bildet sich beim Auflösen von telluriger Säure in concentrirter Phosphorsäure; beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich ein weißes leichtes Pulver aus, dessen Reinigung nicht gelang, da es durch Wasser oder Alkohol zersetzt wird. Durch Einwirkung von *Weinsäure* und *Citronensäure* auf die *Alkalitellurite* entstehen dem Brechweinstein analog zusammengesetzte *Doppelsalze.*

D. Klein (1) hat Seine (2) Untersuchungen über basische Verbindungen des *Tellurdioxyds mit Salpetersäure und Schwefelsäure* in Gemeinschaft mit J. Morel ausführlicher veröffentlicht.

S. v. Wroblewski (3) theilte einige interessante Beobachtungen über das Verhalten der *flüssigen atmosphärischen Luft* (4) mit. Comprimirt man die atmosphärische Luft durch einen Druck von etwa 40 atm, so beginnt, wenn der Druck im Verflüssigungsrohr auf etwa 37,8 atm gesunken und die Temperatur — 142 bis — 143° C. aufweist, der Meniscus der flüssigen Luft sich zu bilden; läßt man jetzt den Druck im Apparat sehr langsam sinken, so erhält man eine Spannkraftscurve, welche bei auf einander folgenden Versuchen großen Schwankungen unterworfen ist. Die Zahlen deuten darauf hin, daß man es mit keiner homogenen Flüssigkeit zu thun hatte und daß bei jedem Versuch die Flüssigkeit sauerstoffreicher war. Die raschen Aenderungen in der Zusammensetzung der Luft treten noch deutlicher hervor, wenn man sie unter dem Druck von einer Atmosphäre sieden läßt. Die Siedetemperatur ändert sich dann ständig und die Veränderung des Siedepunkts zeigt, daß die Flüssigkeit in jedem Augenblick stickstoffärmer wird. Am auffallendsten tritt diese Erscheinung ein, wenn die flüssige atmosphärische Luft im Vacuum verdampft wird. Die Temperatur

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 198; Ann. chim. phys. [6] **5**, 59. — (2) JB. f. 1884, 354. — (3) Monatsh. Chem. **6**, 621; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 639; Compt. rend. **101**, 635. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 75; f. 1884, 324 u. ff.

sinkt zuerst gleichzeitig mit der Abnahme des Drucks, bis derselbe etwa 16 cm geworden ist, erreicht dann das erste Minimum von —198°, beginnt bei weiterer Verdünnung von Neuem zu steigen und erreicht bei dem Druck von etwa 9 cm ein Maximum von —196,4°. Bei noch weiterer Verdünnung sinkt sie wieder, bei dem Druck von etwa 3,5 cm steigt sie nochmals ein wenig und bei dem Druck von etwa 2,5 cm ist sie nur um den Bruchtheil eines Grades tiefer als die Temperatur, welche der flüssige Sauerstoff zeigt. Die atmosphärische Luft enthält dann nur noch sehr geringe Mengen von Stickstoff. Er war ferner im Stande, wie bei einem Gemenge von Kohlensäure und Luft, zwei durch eine Meniscusfläche scharf getrennte heterogene Flüssigkeiten zu erhalten, sie zu sammeln und zu analysiren. Hat man die Luft etwa bei —142° verflüssigt und bringt man sie jetzt durch Hinzulassen der gasförmigen Luft aus dem Compressionsapparat unter den Druck von 40 atm, so verschwindet der Meniscus; sperrt man nun das Verflüssigungsrohr ab, so beginnt der Druck in Folge eines absichtlich nicht ganz luftdicht gemachten Verschlusses langsam zu sinken. Ist der Druck 38,7 atm geworden, so zeigt sich der Meniscus, aber jetzt auf einer viel höheren Stelle. Gleich nachher tritt der alte Meniscus hervor und die ursprünglich verflüssigte Luft ist von der neu verflüssigten durch eine scharfe Meniscusfläche getrennt. Die obere Flüssigkeit ist optisch dünner. Nach mehreren Secunden bis ein paar Minuten beginnen von der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten Bläschen aufzusteigen, und schließlich wird die ganze Flüssigkeit homogen. Bei der Analyse der beiden Flüssigkeiten ergab sich, daß die untere Flüssigkeit 21,3, die obere 18,7 Proc. Sauerstoff enthielt. — Er erwähnt zum Schluß noch einer optischen Erscheinung. Soll der Meniscus, nachdem die Flüssigkeit durch das Hinzulassen des Gases unsichtbar gemacht worden ist, sich zeigen, so wird zuerst eine schwache gelborange farbige Trübung bemerkt, die in dem Augenblick verschwindet, in welchem der Meniscus aus dem Schaume deutlich hervortritt, und welche durch die noch dunklen Vorgänge veranlaßt wird, welche in derjenigen Schicht des Körpers

stattfinden, wo die Flüssigkeit durch den entstehenden Meniscus von dem Gase abgetrennt werden soll.

U. Kreusler (1) hat durch eine gröfsere Reihe sehr sorgfältiger mittelst eines modificirten Jolly'schen Kupfer-Eudiometers ausgeführter *Luftanalysen*, die durch Jolly (2) festgestellten gröfseren Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht beobachten können. Er glaubt hiermit den Nachweis geliefert zu haben, dafs die in neuerer Zeit mehrfach (3) in Zweifel gezogene Annahme einer innerhalb enger Grenzen constanten Zusammensetzung der atmosphärischen Luft thatsächlich noch heute gilt, insofern als alle entgegengesetzten Beobachtungen bis jetzt nicht genügend verbürgt scheinen.

W. Spring und L. Roland (4) haben eine ausführliche Abhandlung über den *Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft* veröffentlicht. Nach einer sorgfältigen Zusammenstellung der bisher erhaltenen Resultate in Bezug auf die Abhängigkeit des Kohlensäuregehalts von der geographischen Lage, der Höhe eines Orts, von den Tages- und Jahreszeiten, von der Temperatur, den atmosphärischen Niederschlägen, der Richtung und der Intensität des Windes, theilen Sie das Ergebnifs Ihrer in Lüttich angestellten Beobachtungen mit. Danach ist der Kohlensäuregehalt im Winter gröfser als im Sommer, bei Tage kleiner als bei Nacht. Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur, des Feuchtigkeitsgehaltes konnten keine sichere Resultate erhalten werden; dagegen ist die Windrichtung von Einflufs und der Barometerstand; das Maximum im Kohlensäuregehalt fällt zusammen mit dem barometrischen Maximum. Auf die von Ihnen befolgte Methode der *Bestimmung* der Kohlensäure und den hiebei angewandten *Apparat* kann hier nur verwiesen werden.

Dieselben (5) haben auch den *organischen Staub* in der *Atmosphäre* Lüttichs bestimmt und in 2,52 cbm. 32 mg bei stagnirender Luft, nur 13 mg bei Windstöfsen gefunden.

(1) Landwirthsch. Jahrb. 14, 305 bis 378. — (2) JB. f. 1879, 207. — (3) Vgl. Smith, JB. f. 1858, 107; 1865, 154; Macagno, JB. f. 1880, 1150; Morley, Vogler, JB. f. 1882, 1139, 1140. — (4) Rech. sur les Proportions d'acide carbonique contenue dans l'air. Bruxelles 1885. 1 bis 91. — (5) Ciel et Terre, 6. année, Nr. 7, 1. Juin 1885.

Isambert (1) hat eine theoretische Untersuchung über die *Darstellung des Ammoniakgases* angestellt. Gewöhnlich erhält man dieses Gas durch Erhitzen des Chlorammoniums mit Kalk. Dieser Procefs entspricht nach der Gleichung : $2 NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + NH_3 + H_2O$ einer Wärmeabsorption von 21,8 cal, welche jedoch thatsächlich durch Bildung des Kalkhydrats $Ca(OH)_2$ um 15,10 cal vermindert wird. Um diese Anomalie zu erklären, nimmt man seine Zuflucht zu Dissociationserscheinungen, welche Erscheinungen Er mit Hilfe einiger Versuche zu präcisiren versucht. Bei gewöhnlicher Temperatur entspricht der Vorgang nicht der obigen Formel. Ist die Temperatur nicht zu hoch, so bleibt das Ammoniak mit Chlorcalcium verbunden und giebt die Verbindung $CaCl_2 . 2 NH_3$, welche ungefähr 28 cal entwickelt. Die Reaction ist hiernach von einer Wärmeentwicklung begleitet; später mufs man auf 180 bis 200° erhitzen, um diese Verbindung in Ammoniak von gewöhnlichem Atmosphärendruck zu dissociiren. Diese Zersetzung absorbirt 14 cal für 1 Mol. Ammoniak. Die Chloride des Strontiums und Baryums scheinen keine Ammoniakverbindungen zu bilden, und es war daher interessant das Verhalten dieser Oxyde auf Chlorammonium zu studiren. Der *Baryt* würde 1,7 cal entwickeln, der *Strontian* 3 cal absorbiren bei der Bildung von 1 Mol. gasförmigem Ammoniak. In Wirklichkeit scheint bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction stattzufinden; man beobachtet im Vacuum keine Bildung eines Gases. Beim Erwärmen tritt Gasentwicklung ein, rasch aber erst gegen 180 bis 200°. Andere Oxyde wirken besser auf Chlorammonium ein. So zersetzt *Bleioxyd* dieses Salz langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Ammoniak. Die Reaction ist von einer Wärmeabsorption von 12,9 cal begleitet, aber trotzdem wächst im Vacuum der Gasdruck langsam und hört bei 15° erst auf, wenn der Atmosphärendruck nahezu erreicht ist. Die Bildung eines von einer Wärmeentwicklung von 3,3 cal begleiteten Oxychlorids konnte es nicht

(1) Compt. rend. **100**, 857.

verhindern, dafs die Reaction endothermisch bleibt. Man kann das Ammoniak auch aus anderen Ammoniumverbindungen darstellen wie *Ammoniumsulfid*, *-carbonat* u. s. w.; diese Körper besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche *Dissociations*spannung und der Dampf besteht aus einer Mischung von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff bezw. Kohlensäure. Eine Base, welche sich auch nur eines Theils der freien Säure bemächtigt, wird die Veranlassung zur Dissociation einer neuen Menge der festen Substanz. Es genügt daher zum Statthaben der Reaction, dafs die Basen sich mit der gasförmigen Säure verbinden können, ohne dafs die Bildungswärme des Ammoniumsalzes dazwischen tritt. So wirkt das *Bleioxyd* auf Ammoniumsulfhydrat unter Bildung von Schwefelblei und Ammoniak. *Kalk*, *Baryt* und *Strontian* wirken als Anhydride bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff ein, und defshalb findet auch unter den genannten Bedingungen keine Zersetzung der aus diesen Säuren gebildeten Ammoniakverbindungen statt. Man kann annehmen, dafs das Gleiche auch für das *Chlorammonium* gilt, welches in der Wärme zum grofsen Theil wenigstens in Ammoniak und Salzsäure zerfällt. Auch das *Zinkchlorid*, welches bei höherer Temperatur Ammoniak absorbiren kann, zersetzt das Chlorammonium rasch bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Salzsäure und Bildung von $ZnCl_2 . 2 NH_3$. Die Oxyde, wie *Kalk* und *Bleioxyd*, welche Chlorwasserstoff in der Kälte absorbiren, geben mit dem Ammoniumsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur freies oder mit dem gebildeten Chlorid verbundenes Ammoniak. *Baryt* und *Strontian* wirken dagegen unter 180° nicht auf freie Salzsäure ein, geben daher erst bei dieser Temperatur eine erhebliche Ammoniakgasentwicklung. Bei der Bildung des gasförmigen Ammoniaks mittelst Basenanhydride hat man daher den 42,5 cal, welche die Vereinigung des Ammoniaks mit Chlorwasserstoff entwickelt, keine Rechnung zu tragen, sondern die Reaction reducirt sich auf die Trennung der durch einen Dissociationsvorgang in Freiheit gesetzten Componenten.

G. Arth (1) hat die Einwirkung der von Divers (2) und Raoult (2) dargestellten flüssigen *Ammoniakverbindungen des Ammoniumnitrats* auf *Metalle* näher untersucht. In den einen Schenkel einer W-förmig gebogenen Röhre brachte Er das zu untersuchende Metall, in den andern geschmolzenes Ammoniumnitrat, und liefs nun trockenes Ammoniakgas durch den Apparat, der auf 0° abgekühlt war, hindurchstreichen. Das Gas wird absorbirt, die flüssigen Verbindungen bilden sich, zugleich wird alle Luft ausgetrieben, und wenn man daher nach vollständiger Sättigung die beiden Enden der Röhre zuschmilzt, so kann man die Einwirkung bei vollkommenem Luftabschlufs studiren. Zuerst wandte Er *Zink* an. Schon bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Metall nach und nach in der Flüssigkeit, welche zu gleicher Zeit fest wird. Beim Oeffnen des Apparats entwickelt sich eine grofse Menge Ammoniak. Die feste weifse und krystallinische Masse enthält eine beträchtliche Menge von Nitriten und Zinkoxyd. *Eisen* verschwindet wie das Zink in dem ammoniakalischen Ammoniumnitrat, während *Kupfer* und *Zinn* unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen zu werden scheinen. — E. Divers (3) nimmt die Priorität der Versuche von Arth für sich in Anspruch.

Nach A. Lidow (4) entsteht beim Vermischen wässeriger Lösungen von *Kaliumnitrit* mit *unterschwefliger* (hydroschwefliger) *Säure*, unter Entwicklung farbloser Gase, *saures schwefels. Hydroxylamin*. Um möglichst viel von diesem Salz zu erhalten, mufs zu einer möglichst starken Lösung von hydroschwefliger Säure eine verhältnifsmäfsig schwache Lösung von Kaliumnitrit (40 g in 500 ccm Wasser) unter Abkühlung ganz allmählich zugegossen werden. Man leitet dann zur Ueberführung der schwefligs. Salze in Sulfate durch die Lösung Luft, fällt das Zink mit Kaliumcarbonat, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Schwefelsäure und trennt die Sulfate des Kaliums, Ammoniums

(1) Compt. rend. **100**, 1588. — (2) JB. f. 1873, 219. — (3) Compt. rend. **101**, 847. — (4) Ber. (Ausz.) 1885, 100; Ausz. aus J. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1884 (I), 751; Bull. soc. chim. [2] **43**, 382 (Corresp.).

und Hydroxylamins durch abwechselndes Eindampfen und Krystallisiren.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (1) haben, um die specifische Wirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Zink bei der *Darstellung von Hydroxylamin* (2) aufzuklären, sowohl die Einwirkung der einzelnen Säuren als auch ihrer Gemische auf *Zink* eingehender studirt. Sie constatirten zunächst, dafs sich Zink sehr verschieden activ gegen verdünnte *Schwefelsäure* verhält und dafs mit der Zeit eine rasche Zunahme des Lösungsprocesses stattfindet. Ein Zinkstreifen wurde in 15 procentige Schwefelsäure getaucht; er verlor nach den ersten 5 Minuten 1,04 g, aufs Neue in frische Schwefelsäure gebracht, betrug der Verlust nach weiteren 5 Minuten 2,08, und nachdem diefs noch ein drittes und viertes Mal geschah, wurde eine Abnahme von 3,21 und 5 g, also zusammen 11,5 g in 20 Minuten nachgewiesen. Bei einem anderen Versuch waren die nach je 5 Minuten beobachteten Gewichtsverluste 0,43, 1,26, 2,39, 4,25 und 7,00 g oder in 25 Minuten 15,3 g. Analoge Versuche wurden auch mit verdünnter *Salpetersäure* ausgeführt, ohne dafs jedoch hier solche Verschiedenheiten beobachtet werden konnten. Wirken beide Säuren zu gleicher Zeit ein, so ist die Menge des gelösten Zinks viel gröfser als wenn jede für sich darauf eingewirkt hätte. Der Zusatz der Salpetersäure zu der Schwefelsäure vermindert nicht nur den Grad des Aufbrausens mit dem Zink, sondern kürzt auch wesentlich dessen Dauer ab; dabei erhöht sich die Temperatur auf eine bemerkenswerthe Weise. Der Grund dieser energischeren Wirkung der gemischten Säuren gegen das Zink kann im Folgenden bestehen : I) Salpetersäure begünstigt den Contact der Schwefelsäure mit dem Zink, indem sie den freigewordenen Wasserstoff verzehrt, so lange derselbe noch im Entstehungszustand sich befindet. II) Schwefelsäure beschleunigt die Reduction der Salpetersäure durch das Zink, indem sie die Nitrate zersetzt und

(1) Chem. Soc. J. **47**, 597. — (2) Statt Hydroxylamin gebrauchen die Verfasser den Namen Hydroxyamin.

so die Säure frei macht. III) Schwefelsäure wirkt derart auf das Zink, dafs es dasselbe activer gegen die Salpetersäure macht. IV) Salpetersäure erhöht die Activität des Zinks gegen die Schwefelsäure. V) Schwefelsäure macht die Wirkung zwischen Zink und Salpetersäure intensiver, indem sie sich mit der Salpetersäure verbindet. VI) Salpetersäure erhöht die Intensität der Reaction zwischen Zink und Schwefelsäure, indem sie direct auf die Schwefelsäure einwirkt. Die Hypothese I ist nicht nur unzulässig, sondern auch ganz ungenügend, die specifische Wirkung der gemischten Säuren zu erklären. Die Hypothese II, welche früher von Divers (1) aufgestellt war, genügt auch nicht, um diese specifische Wirkung der gemischten Säuren zu erklären, sie ist jedoch theilweise richtig. Die Entwicklung von Wasserstoff zeigt, dafs die Schwefelsäure bis zu einem Grad ihre eigene Wirkung ausübt, und ebenso geht aus der Bildung von Ammoniak hervor, dafs diefs auch bei der Salpetersäure der Fall ist. Auch die Hypothesen III, IV und V scheinen Ihnen unzureichend zur Erklärung der grofsen Activität des Gemisches zu sein, dagegen halten Sie die Hypothese VI für die einzige discutable. Schwefelsäure, welche gegen reines Zink inactiv sein kann, und sicherlich inactiv gegen Salpetersäure allein ist, wird durch den Contact mit beiden zu gleicher Zeit zersetzt; der Wasserstoff geht an die Salpetersäure und das SO_4-radical, verbindet sich mit dem Zink; gerade wie weder Zinnchlorür noch Stickoxyd allein die Salzsäure zersetzen können, während sie vereint diefs ohne Schwierigkeit thun. Auf diese Weise lassen sich sämmtliche durch den sogenannten nascirenden Wasserstoff hervorgerufenen Reactionen erklären, und es trägt diese Theorie den besonderen Wirkungen und der verschiedenen Stärke der hydrogenisirenden Mischungen mehr Rechnung als die alte *Status nascendi*-theorie. Sie zeigten ferner durch Versuche, dafs das Hydroxylamin nicht weiter reducirt wird, solange genügend Säure vorhanden ist; erst wenn die Säure gröfstentheils durch das Zink reducirt ist, beginnt die Zerstörung des

(1) JB. f. 1883, 303.

Hydroxylamins. Ferner scheint es Ihnen, als ob Ammoniak und Hydroxylamin nicht die Producte aufeinander folgender Reactionen, sondern die nebeneinander hergehender und unabhängiger Reductionen seien. Die Ausbeute an *Hydroxylamin* ist abhängig von Verunreinigungen des Zinks. Ein Eisengehalt scheint einen schädlichen Einfluſs auszuüben; ein geringer Bleigehalt dagegen ohne bemerkbaren Einfluſs zu sein. Frisch amalgamirtes Zink wird von dem Säuregemisch nicht angegriffen, es bildet sich daher auch kein Hydroxylamin. Sobald jedoch die schützende Wirkung der Amalgamation nachläſst und Lösung stattfindet, tritt auch Hydroxylamin auf. Von wesentlichem Einfluſs auf die Hydroxylaminbildung ist ferner auch die Temperatur, Zeitdauer und der Verdünnungsgrad. In heiſsen Lösungen geht die Wirkung der Säuren auf das Zink rascher vor sich, aber die Ausbeute an Hydroxylamin vermindert sich.

E. Divers und Tamemasa Haga (1) haben zur Aufklärung der *Hydroxylaminbildung* das Verhalten des *Zinnchlorürs gegen Stickoxyd und Salpetersäure* näher untersucht. Sie überzeugten sich zunächst, daſs, wenn reines *Stickoxyd* bei vollständigem Ausschluſs der Luft in eine Mischung von Zinn und Salzsäure eingeleitet wird, nur *Hydroxylamin*, aber keine Spur von Ammoniak gebildet wird. Zinn und heiſse Salzsäure zerstören nicht merkbar das Hydroxylammoniumchlorid, und ebenso übt Zinnchlorür in saurer Lösung keine merkbare Wirkung auf Hydroxylammoniumchlorid aus. Die Angabe von Dumreicher (2), daſs Hydroxylamin bei 100° durch überschüssiges Zinnchlorür rasch zu Ammoniak reducirt werde, können Sie daher nicht bestätigen. Die Reaction zwischen Zinnchlorür und Stickoxyd ist jedoch nicht ganz so einfach. Wenn auch der gröſsere Theil in Hydroxylamin umgewandelt wird, so entsteht daneben auch stets freier Stickstoff; Stickoxydul wird nicht gebildet. Das Zinnchlorür kann leicht und vollständig aber langsam in Zinnchlorid übergeführt werden, wobei, wahrscheinlich in Folge seines

(1) Chem. Soc. J. 47, 623. — (2) JB. f. 1880, 267.

Eisengehalts, sich eigenthümliche Farbenerscheinungen zeigen. Zuerst färbt sich die Lösung grünbraun und zuletzt, wenn alles Zinnchlorür verbraucht ist, gelb. Von bemerkenswerthem Einflufs bei der Reaction zwischen Zinnchlorür und Stickoxyd ist die Temperatur. Bei 100° findet keine Einwirkung statt; bei 90° ist sie noch sehr unbedeutend, und erst wenn sie unter 80° sinkt nimmt sie rasch zu mit dem Sinken der Temperatur. In einer Kältemischung werden jedoch keine besseren Resultate erhalten als bei gewöhnlicher Temperatur. — Ueber die Reaction der *Salpetersäure mit Salzsäure und Zinnchlorür* machten Sie folgende Angaben. Ist die Salpetersäure so verdünnt, dafs keine Einwirkung zwichen ihr und der Salzsäure stattfindet, so ist auch keine merkbare Einwirkung auf das Zinnchlorür vorhanden. Ist eine solche Lösung genügend verdünnt so kann sie sogar bis zum Kochen erhitzt werden, ohne dafs eine Einwirkung stattfindet; ist sie nicht zu verdünnt, so tritt die Reaction ein. Ein anderer Weg, in einer derart verdünnten Lösung eine Reaction hervorzurufen, besteht im Zusatz von Schwefelsäure, welche mit soviel Wasser versetzt ist, dafs keine Erhitzung mehr stattfindet. Bei dieser Reaction wird die zersetzte Salpetersäure nur in Hydroxylammoniumchlorid umgewandelt, weder Ammoniak noch ein gasförmiges Product tritt hierbei auf, vorausgesetzt, dafs das Zinnchlorür im Ueberschufs bleibt. Ist Zinnchlorür nicht in genügender Menge vorhanden, so wird die Lösung gelb, der Geruch nach Nitrosylchlorid wird bemerkt und es entwickelt sich Stickoxydul. Sie glauben aus diesen Thatsachen folgern zu müssen, dafs die Salpetersäure nicht von dem Zinnchlorür angegriffen wird, sondern dafs die Bildung des *Hydroxylamins* aus dem bei der Reaction zwischen Salzsäure und Salpetersäure resultirenden Product, d. h. dem *Nitrosylchlorid* erfolgt. Mit Zinnsulfat und verdünnter Schwefelsäure erhielten Sie aus Salpetersäure weder Ammoniak noch Hydroxylamin. Wenn eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure auf metallisches Zinn einwirkt, so bildet sich sowohl Ammoniak als Hydroxylamin, und wirkt Salpetersäure allein auf Zinn ein, so wird immer Ammoniak gebildet. Bezüglich der früher von

Divers (1) hervorgehobenen Eigenthümlichkeit, daſs bei der Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure auf Aluminium das Auftreten des Hydroxylamins erst dann beobachtet wird, wenn die Säure schon einige Zeit auf das Metall eingewirkt hat (wonach es scheinen könnte, als ob das Aluminiumchlorid ein wesentlicher Factor bei der Hydroxylaminbildung wäre) haben Ihre neueren Versuche dargethan, daſs die Gegenwart des *Aluminiumchlorids* keinen merkbaren Einfluſs auf die Bildung des Hydroxylamins ausübt. — In einer weiteren kurzen Mittheilung machten Sie (2) noch folgende Angaben. Wird Salpetersäure zu Zinnchlorürlösung gesetzt, welche nur stark mit Salzsäure angesäuert ist, so wird nur ein Theil der Salpetersäure reducirt und es bildet sich als einziges Product Hydroxylamin. Wird dagegen zu Zinnchlorür, welches mit Salzsäuregas gesättigt ist, Salpetersäure hinzugefügt, so wird viel mehr davon, wenn nicht alles, zersetzt und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung bildet sich sowohl Hydroxylamin als auch Ammoniak. Sie glauben, daſs wenn man bei dieser Reaction möglichst jede Temperaturerhöhung vermeide, eine vollständige Umwandlung der Salpetersäure in Hydroxylamin ohne Bildung von Ammoniak möglich sein werde.

Nach P. Caseneuve (3) liegt die Ursache der bei der *Darstellung des Stickoxyduls* häufig beobachteten *Explosionen* nicht in einem Gehalt des Ammoniumnitrats an Chlorammonium, sondern in einer Ueberhitzung. Die Zersetzung des Ammoniumnitrats gehört zu den *exothermischen Reactionen*. Für 1 Mol. des Salzes werden 20000 cal frei. Diese Wärme addirt sich zu der zugeführten, und wenn daher die letztere mit Eintreten der Reaction nicht sofort ermäſsigt wird, so findet die plötzliche Zersetzung gröſserer Salzmengen und damit Explosion statt. Zur gefahrlosen Darstellung des Stickoxyduls trocknet man das Salz in einer Schale vorsichtig aus, bringt es noch warm in die

(1) JB. f. 1883, 303. — (2) Chem. News **52**, 87. — (3) Chem. Centr. 1885, 241; Dingl. pol. J. **257**, 435; Ausz. aus J. pharm. chim. [5] **6**, 67.

Retorte und erhitzt anfänglich mit ganz kleiner Flamme, die man allmählich steigert bis die Zersetzung beginnt und dreht dann die Flamme sofort wieder zurück. Auch darf man die Operation nicht bis zur vollständigen Zersetzung des Salzes dauern lassen, weil sonst leicht Ueberhitzung eintreten kann. Der Grund, weshalb das Stickoxydul frisch dargestellt einen reizenden Geruch besitzt und mitunter *Cyanose* und *Asphyxie* bewirkt, während es nach 24stündiger Aufbewahrung angenehm einzuathmen ist, ist in einer kleinen Beimengung von Untersalpetersäure zu suchen, die sich trotz Waschens nicht vollständig beseitigen läfst. Eine dritte Frage, warum das Stickoxydul nach längerem Aufbewahren im Gasometer allmählich seine anästhesirende Wirkung einbüfst, beantwortet Er dahin, dafs das Stickoxydul stets eine gewisse Menge Sauerstoff und Stickstoff enthält, welche sich beim Aufbewahren über Wasser, in Folge der gröfseren Löslichkeit des Stickoxyduls, in immer höheren Grade anhäufen und dadurch die Wirkung des Stickoxyduls beeinträchtigen.

H. Kämmerer (1) beschrieb eine neue Art der Darstellung des *Stickoxyds*, welche sich besonders für Vorlesungszwecke eignet. Der Entwicklungsapparat gleicht den von Ihm (2) schon früher beschriebenen Apparaten zur Darstellung von Chlor, Salzsäure und Ammoniak und besteht aus einer zweihalsigen Woulff'schen Flasche, auf deren einen Hals ein Tropftrichter aufgesetzt ist, während durch den zweiten Hals das sich entwickelnde Gas in die Waschapparate geleitet wird. Die Woulff'sche Flasche wird mit dünnen Kupferstreifen und zu einem Drittel mit kalt gesättigter Natriumnitratlösung gefüllt. Je nachdem man eine langsamere oder raschere Gasentwicklung will, läfst man durch den Tropftrichter concentrirte Schwefelsäure mehr oder minder rasch hinzufliefsen.

J. Gay (3) hat Seine (4) Beobachtungen über die *Absorption des Stickoxyds durch Eisenoxydulsalze* vervollständigt

(1) Ber. 1885, 3064. — (2) JB. f. 1876, 162. — (3) Bull. soc. chim. [2] 44, 175; Ann. chim. phys [6] 5, 140. — (4) JB. f. 1879, 212.

und ausführlicher veröffentlicht. Es sind hier noch folgende Angaben nachzutragen. Die Absorption erfolgt unter merklicher Wärmeentwicklung; für 1 Mol. = 22,3 Liter NO werden entwickelt:

in einer Lösung von	Eisensulfat	auf 100 H_2O	10,8 cal
" " " "	Eisenchlorür	" " "	10,9 "
" " " "	Ammoniumferrosulfat	" " "	10,5 "

Die *Wärme*entwicklung ist daher unabhängig von der Natur des Salzes. Für verdünntere Lösungen auf 200 H_2O beträgt sie für das Sulfat 11,0, das Chlorür 11,8, das Ammoniumdoppelsalz 9,5 cal. Sie verändert sich daher ein wenig mit dem Grad der Verdünnung; sie ist gröfser bei den verdünnteren Lösungen des Sulfats und Chlorürs, kleiner bei denen des Doppelsulfats. In Uebereinstimmung damit hat Er nachgewiesen, dafs die Lösung des Chlorürs oder des Sulfats bei der Verdünnung mehr Wärme entwickelt, wenn sie mit Stickoxyd gesättigt, als wenn sie rein ist, während bei den Lösungen des Doppelsulfats das Umgekehrte stattfindet. Die mit Stickoxyd verbundenen Eisenoxydulsalze sind löslicher als die reinen Salze; mit andern Worten die Gegenwart des Stickoxyds vermehrt die Löslichkeit der Eisenoxydulsalze in Wasser. Aber diese Lösungen lassen bei der Krystallisation, die entweder durch Abkühlung oder freiwillige Verdunstung in einer Atmosphäre von Stickoxyd herbeigeführt wird, beinahe alles absorbirte Gas entweichen, und die erhaltenen Krystalle, obgleich sehr schwarz, enthalten nur noch eine sehr geringe Menge Stickoxyd. Concentrirte Lösungen lassen ein rothes monochromatisches Licht hindurch, welches auf den am wenigsten brechbaren Theil des Spectrums beschränkt ist. Bei verdünnteren Lösungen enthält das Absorptionsspectrum ein grünes und rothes Band und das hindurchgegangene Licht erscheint orange gefärbt. Zur Bestimmung des *Stickoxyds* im Eisenoxydulsalz bediente Er sich am besten des *Goldchlorids*, indem Er die Mengen Gold mit einander verglich, welche aus gleichen Quantitäten reiner und stickoxydhaltiger Eisenlösung gefällt wurden. Auf die Constanz des Verhältnisses des von einem bestimmten Gewicht Eisen absorbirten Stickoxyds, auf

die Constanz und den ziemlich hohen Betrag der entwickelten Wärme sich stützend und das Dissociationsgesetz in ähnlicher Weise interpretirend, wie es Debray und Joannis (1) für das Kupferoxyd gethan haben, kommt Er zu dem Schlufs, dafs die Absorption des Stickoxyds in einer wahren chemischen Verbindung und nicht nur in einer Auflösung bestehe.

H. W. Bakhuis Roozeboom (2) machte über die *Löslichkeit des Stickoxyds in Brom* einige Angaben. Läfst man von Brom soviel Stickoxyd absorbiren, bis die *Verbindung* der Formel $NOBr_3$ entspricht, so ist die Dampfspannung dieser Verbindung :

bei — 10° 601 mm; bei — 8° 631 mm
„ — 4° 729 mm; „ 0° 889 mm.

Treibt man bei 0° einen Theil des Gases aus, so wird der Rückstand immer bromreicher und seine Tension nimmt immer mehr ab.

G. Lunge (3) hat die Löslichkeit des *Stickoxyds in Schwefelsäure* bestimmt, um einem von A. W. Allen (4) gemachten Einwurf gegen die Genauigkeit in der Anwendung des *Nitrometers* (5) zu begegnen. 1 ccm concentrirte Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht absorbirte 0,035 ccm, 1 ccm einer Säure von 1,50 spec. Gew. (durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser erhalten) absorbirte 0,017 ccm Stickoxyd. Beim Verdünnen der mit letzterem gesättigten Säure von 1,84 auf 1,50, d. i. mit dem gleichen Volumen Wasser, entweicht also kein Stickoxyd; das von Allen empfohlene Verfahren, durch Verdünnen der Säure den durch Absorption von Stickoxyd entstandenen Fehler zu verbessern, erfüllt nicht seinen Zweck. Dieser Fehler ist überhaupt so gering, dafs er für alle gewöhnlichen Fälle vernachlässigt werden kann.

E. Divers und Tamemasa Haga (6) erhielten beim Einleiten von *Stickoxydgas* in eine alkalische Lösung von *Zinn-*

(1) JB. f. 1884, 428. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 382. — (3) Ber. 1885, 1391; Chem. Soc. Ind. J. 4, 447. — (4) Chem. Soc. Ind. J. 4, 178; Chem. Centr. 1885, 520. — (5) JB. f. 1882, 1400. — (6) Chem. Soc. J. 47, 361.

oxydulhydrat (Kaliumstannit) *untersalpetrigs. Kalium.* Die Reaction verläuft jedoch so langsam, daſs selbst nach dreitägigem Einleiten des Stickoxyds noch unverändertes Zinnoxydul vorhanden war. Nach etwa zweistündigem Einleiten wird ein leichtes Aufbrausen beim Umrühren oder Schütteln bemerkbar, welches während des Einleitens und noch Stunden nachher andauert. Dieses Gas ist entweder Stickoxydul oder Stickstoff, genau lieſs sich die Natur desselben nicht bestimmen. Die Kaliumstannitlösung wird derart bereitet, daſs man Zinnchlorür mit Sodalösung fällt, den Niederschlag durch Decantiren von der Mutterlauge befreite und dann festes Kaliumhydroxyd zu dem Rückstand hinzusetzt. Die Bildung des Hyponitrits wurde durch Fällen mit Silbernitrat oder Baryumchlorid constatirt. Versetzt man die mit Stickoxyd behandelte Lösung mit salpeters. Silber, so erhält man zuerst einen schwarzen, durch unverändertes Zinnoxydul oder Hydroxylamin verursachten Niederschlag, dann eine Fällung von Chlorsilber und hierauf eine schmutzig-graue Fällung, welche für sich gesammelt, in Salpetersäure gelöst, auf Zusatz von Ammoniak den glänzend gelben Niederschlag von *Silberhyponitrit* giebt. Der schwarze Niederschlag entsteht nicht, wenn die Lösung vorher mit gefälltem Quecksilberoxyd behandelt wird, welches das rückständige Stannit sowie die Spur von Hydroxylamin oxydirt. Auf Zusatz von Baryumchlorid zu der mit Stickoxyd behandelten Lösung erhält man zuerst einen weiſsen amorphen Niederschlag von zusammengesetzter Art; wird dieser entfernt und läſst man das Filtrat nach Zusatz von mehr Baryumchlorid stehen, so bildet sich langsam ein zweiter krystallinischer Niederschlag, welcher durch salpeters. Silber in reines Silberhyponitrit umgewandelt wird. Der zuerst erhaltene Baryumniederschlag giebt mit Silbernitrat eine schmutzig grünbraune Fällung, in welcher auf die oben angegebene Weise sich gleichfalls Hyponitrit nachweisen läſst. Die Reaction zwischen dem *Kaliumstannit* und dem Stickoxyd erfolgt nach der Gleichung: $K_2O_2Sn + 2KOH + 2NO = K_2O_3Sn + 2KNO + H_2O$. Sie sind jedoch der Ansicht, besonders in Berücksichtigung der andauernden Gasentwicklung,

dafs intermediär ein *Nitrosostannat* gebildet werde, welches wie das Nitrososulfat in Hyponitrit umgewandelt werde : K(OK)SnO $+ 2 NO = [K(N_2O_2), OK]SnO$. Der graue Niederschlag, welcher bei der Reaction beobachtet wird, besteht aus dem *Silbernitrosostannat* und das Aufbrausen ist die Folge der Zersetzung des Nitrosostannats. *Nirite* und *Nitrate* erleiden durch eine alkalische Zinnoxydullösung keine Veränderung. Wird *Eisenoxydulhydrat* nach dem Decantiren der Mutterlauge mit festem Kalihydrat versetzt, so wird es dicht und beständig. Wird solches Eisenoxydulhydrat mit Stickoxydgas behandelt, so bildet sich nur Ammoniak, aber keine Spur von Hyponitrit oder Hydroxylamin.

Dieselben (1) haben nachgewiesen, dafs Pelouze's *Nitrosulfate* (2) bei der Einwirkung von Alkalimetallen in *Hyponitrite* und *Sulfite* zerlegt werden können. Danach ist die Constitution dieser Verbindung gleich $SO_3[K, (N_2O_2)K]$ anzunehmen und sie schlagen dafür den Namen *Hyponitrososulfate* oder kürzer *Nitrososulfate* vor. Die Bildung der Nitrososulfate erfolgt analog den Thiosulfaten, indem Stickoxyd statt Schwefel substituirt wird, und wie das Thiosulfat bei der Einwirkung von Natrium in Sulfit und Schwefelmetall zerlegt wird, so entsteht aus dem Nitrosulfat Sulfit und Hyponitrit : $SO_3K(N_2O_2)K + Na_2 = SO_3KNa + N_2O_2NaK$. Sie liefsen Natriumamalgam auf *Kaliumnitrososulfat* in concentrirter Lösung von Kalihydrat einwirken und fällten nach Beendigung der Reaction, bei welcher sich noch aufserdem etwas Hydroxylamin und Ammoniak gebildet hatte, mit Silbernitrat. Zuerst wurde ein schwarzer Niederschlag von Silbersuboxyd durch das Hydroxylamin hervorgebracht, dann erschienen braune Niederschläge von Silberoxyd, welche sich beim Schütteln wieder lösten. Hierauf kam der schöne gelbe Niederschlag von Silberhyponitrit, dann aufs Neue Silberoxyd, das sich aber nicht mehr löste, und schliefslich

(1) Chem. Soc. J. **47**, 203. — (2) Salze der gewöhnlich Dinitrososulfonsäure genannten Verbindung, welche durch Einleiten von Stickoxyd in eine alkalische Lösung eines Sulfites entstehen.

ein weifser Niederschlag von Silbersulfit zum Vorschein. Der Grund, warum so lange das Hyponitrit nicht ausgefällt wurde, liegt darin, dafs es sich wie andere Silbersalze mit dem Kaliumsulfit umzusetzen vermag, indem sich ein lösliches Kaliumsilbersulfit bildet. Das *Hydroxylamin,* welches immer das Hyponitrit bei seiner Bildung begleitet, ist auf eine weitergehende Hydrogenisation zurückzuführen. Bezüglich des *Nitrososulfats* geben Sie noch an, dafs es auf eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat nicht einwirke, dafs es feucht erhitzt unter Bildung von Stickoxydul und Sulfat, trocken erhitzt in Stickoxyd und Sulfit sich zersetze.

Nach Denselben (1) scheinen die *Nitrososulfate der Alkalien* unfähig zu sein, eine Umsetzung mit anderen Metallsalzen einzugehen. Versetzt man jedoch ein Nitrososulfat mit concentrirtem Barytwasser, so erhält man ohne Aufbrausen einen reichlichen weifsen Niederschlag von *Baryumnitrososulfat.* Dasselbe ist in Wasser löslich und läfst sich auf einer porösen Thonplatte von der Mutterlauge befreien. Mit Säuren versetzt, braust es auf und es entsteht Baryumsulfat. Das *Bleinitrososulfat* erhält man mit Bleioxyd gemischt als weifse unlösliche Substanz, wenn ein alkalisches Nitrososulfat mit basisch essigs. Blei versetzt wird.

W. Ramsay und J. Tudor Cundall (2) haben die verschiedenen Angaben über die Existenz des *Stickstofftrioxyds* durch eigene Versuche aufzuklären versucht. Nach Hasenbach (3) vereinigen sich Stickoxyd und Stickstofftetroxyd zu Stickstofftrioxyd, wenn die beiden Gase durch eine rothglühende Röhre hindurchgeführt werden, während das Trioxyd andererseits durch Einleiten von Sauerstoff wieder in Tetroxyd umgewandelt wird, wenn während des Einleitens durch eine Kältemischung abgekühlt wird. Auch wurde bereits von Moser (4) constatirt, dafs die Absorptionsspectra des gasförmigen Trioxyds und Tetroxyds identisch sind, was auf eine Zersetzung: $N_2O_3 =$

(1) Chem. Soc. J. **47**, 364. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 187. — (3) JB. f. 1871, 237. — (4) JB. f. 1877, 183.

$NO_2 + NO$ hindeutet. Witt (1) hat ferner behauptet, dafs das Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf arsenige Säure wesentlich aus Tetroxyd bestehe, was von Lunge (2) durch eine Reihe von Publicationen bestritten wurde, in denen Er zeigte, dafs das von Schwefelsäure absorbirte Gas aus N_2O_3 bestehe. Ramsay und Cundall condensirten das mittelst Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) und arseniger Säure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Gas nach dem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid in einer Kältemischung von Eis und Salzsäure. Die erhaltenen grünen bis rothen Flüssigkeiten enthielten zwischen 29 bis 30,2 Proc. Stickstoff. Nachdem das gasförmige Reactionsproduct mit überschüssigem Stickoxyd gemengt und dann condensirt war, entstand eine indigblaue Flüssigkeit, welche 32,44 Proc. Stickstoff enthielt, was einem Gemenge von 31,3 N_2O_3 und 68,7 N_2O_4 entspricht. Aus diesen Analysen und den Dampfdichten der vergasten Producte, wobei die von Gibbs (3) auf Grund der von Playfair und Wanklyn (4), Troost (5) und Naumann (6) bei der Dissociation des Stickstofftetroxyds gemachten Beobachtungen berechnete Formel zu Grunde gelegt wurde, ergaben sich folgende Resultate : 1) Die arsenige Säure giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche Stickstofftrioxyd enthält. Wird aber das bei der Reaction entstehende Wasser durch Schwefelsäure weggenommen, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche nur Tetroxyd (N_2O_4 + NO_2) enthält. Sie halten diese für die normale Reaction und erklären das Auftreten des Trioxyds durch die Zersetzung des Tetroxyds durch das Wasser. Wird gewöhnliche Salpetersäure angewendet, so erfährt die resultirende *salpetrige Säure* vor ihrem Uebergang in den gasförmigen Zustand eine vollständige *Dissociation* in Stickoxyd und Untersalpetersäure; bei der Behandlung in der Kältemischung condensirt sich ein Theil des Peroxyds als solches, ein anderer verbindet sich mit dem Stickoxyd zu salpetriger Säure. 2) Das Durchleiten von Stickoxyd durch die blaue abgekühlte Lösung verursacht auch bei

(1) JB. f. 1878, 219. — (2) JB. f. 1878, 219; f. 1879, 212. — (3) JB. f. 1879, 55. — (4) JB. f. 1861, 22. — (5) JB. f. 1867, 177. — (6) JB. f. 1868, 73.

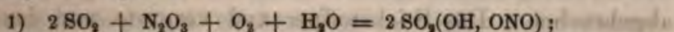
großem Ueberschuß nur eine theilweise Verbindung zu Stickstofftrioxyd. 3) Beim Einleiten von Sauerstoff wandelt sich die blaue Flüssigkeit, jedoch sehr langsam, in Untersalpetersäure um. 4) Die Gegenwart oder Abwesenheit von Feuchtigkeit ist von keinem Einfluß auf die Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff. 5) *Salpetrige Säure* existirt nicht im gasförmigen Zustand und wahrscheinlich auch nicht rein im flüssigen Zustand; ausgenommen vielleicht bei sehr niederen Temperaturen und es läßt sich nachweisen, daß die Dissociation auch im flüssigen Zustand eintritt. — Einer in der Sitzung der Chemical Society gemachten Bemerkung von Armstrong, daß salpetrige Säure das eigentliche Product der Einwirkung der Salpetersäure auf den Arsenik wäre und daß das Stickoxyd und die Untersalpetersäure nur durch die Einwirkung auf die mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure entständen, wollen Sie nicht entgegentreten, doch halten Sie die von Ihnen gegebene Erklärung dieser Reaction für ebenso berechtigt.

G. Lunge (1) hält Seine (2) früher ausgesprochene und experimentell begründete Ansicht, daß das *Salpetrigsäureanhydrid* im Gaszustand existire, durch die Beobachtungen von Ramsay und Cundall (s. oben) nicht widerlegt. Das flüssige Stickstofftrioxyd dissociirt allerdings zum Theil beim Verdunsten, zum Theil bleibt es jedoch unverändert. Die Annahme, daß das Stickstofftrioxyd erst bei der Condensation durch Zusammentreten von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd entstehe, wird gerade durch die von Ramsay und Cundall gemachte Beobachtung, wonach man beim Vermischen der Dämpfe Ihrer Producte mit viel überschüssigem Stickoxyd und Abkühlen nur Flüssigkeiten von höchstens 31 Proc. Stickstofftrioxydgehalt bekommt, höchst unwahrscheinlich gemacht.

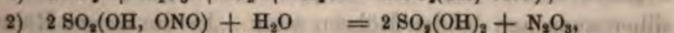
Derselbe (3) hat, veranlaßt durch die obige Controverse, Versuche über das Verhalten des *Stickoxyds gegen Sauerstoff* unter verschiedenen Umständen angestellt und folgende Resultate

(1) Ber. 1885, 1376 bis 1384; Chem. Soc. J. **47**, 457. — (2) JB. f. 1878, 219 f. — (3) Ber. 1885, 1384 bis 1391; Chem. Soc. J. **47**, 465.

hiebei erhalten. 1) In trockenem Zustand wird aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff ganz überwiegend oder ausschliefslich Stickstofftetroxyd gebildet. 2) Bei überschüssigem Stickoxyd entsteht, wenn beide Gase trocken sind, neben Stickstofftetroxyd auch viel Stickstofftrioxyd. 3) Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoff ganz in Salpetersäure über. 4) Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst bei gröfstem Sauerstoffüberschufs weder Stickstofftetroxyd noch Salpetersäure, sondern nur *Nitrosulfonsäure* : $2 H_2SO_4 + 2 NO + O = 2 SO_2(OH, NO_2) + H_2O$. Für die Theorie des Schwefelsäure-Bildungsprocesses in den Bleikammern ergiebt sich aber aus diesen Thatsachen, im Verein mit der früher von Näf und Ihm (1) constatirten (dafs in der hintern Schwefelsäurekammer nur Stickstofftrioxyd nachgewiesen werden kann) die Schlufsfolgerung, dafs gar kein freies Stickoxyd entsteht, sondern dafs der Procefs der *Schwefelsäurebildung* nach folgenden Reactionsgleichungen verläuft :



1) $2 SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2 SO_2(OH, ONO)$;



2) $2 SO_2(OH, ONO) + H_2O = 2 SO_2(OH)_2 + N_2O_3$,

d. h. das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt und beim Zusammentreffen mit mehr Wasser sich in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt, welches von Neuem wirken kann. Es ist somit nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, das Stickoxyd, sondern vielmehr das *Stickstofftrioxyd* der Sauerstoffüberträger.

Auf diese Angriffe von Lunge haben W. Ramsay und J. Tudor Cundall (2) weitere Versuche ausgeführt, aus denen hervorgeht, dafs beim Mischen von *Stickoxyd* mit *Untersalpetersäure* selbst bei längerem Stehen keine Contraction eintritt, so dafs, wenn eine Verbindung der beiden Gase zu Salpetrigsäureanhydrid stattfindet, diese jedenfalls aufserordentlich langsam

(1) JB. f. 1884, 1725. — (2) Chem. Soc. J. 47, 672.

von Statten geht. Der Versuch, durch welchen Sie diesen Nachweis geführt haben, wurde folgendermaſsen ausgeführt. Eine etwa 600 mm lange und 10 mm weite Glasröhre wurde an einem Ende so dünn ausgeblasen, daſs sie an dieser Stelle durch einen leichten Stoſs zerbrochen werden konnte. Diese Röhre wurde mit Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne umgestürzt. Eine andere etwa 15 mm weite und 560 mm lange wurde an einem Ende soweit ausgezogen, daſs sie leicht mit dem Löthrohr zugeschmolzen werden konnte. In der weiteren Röhre wurde eine kleine zugeschmolzene Glaskugel mit langer dünner Spitze, welche reine Untersalpetersäure enthielt, gebracht und nun diese Röhre vorsichtig über die andere gestülpt, so daſs die Kugel in dem oben gelassenen Zwischenraum der beiden Röhren sich befand. Der ausgezogene Theil der weiteren Röhre, welche gleichfalls in das Quecksilber eintauchte, wurde mit der Luftpumpe verbunden, und sobald das Quecksilber in den ausgezogenen Theil der Röhre trat, dieser zugeschmolzen und nun durch Bewegung der innern Röhre die dünne Spitze der Kugel abgebrochen. Das Stickstoffperoxyd vergaste und das Quecksilber zwischen beiden Röhren sank. In die innere Röhre wurde danach getrocknetes Stickoxyd eingeführt, bis das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch stand, und nun durch einen Druck gegen die äuſsere Röhre das obere dünnere Ende der inneren Röhre zerbrochen, wobei keine Aenderung in dem Niveau des Quecksilbers zu bemerken war. Durch Verbindung von NO_2 mit NO hätte eine Contraction auf die Hälfte, durch Verbindung von N_2O_4 mit 2 NO eine solche von 3 Vol. auf 2. Vol. eintreten müssen. Das obere Ende der beiden Röhren wurde hierauf mit einer Kältemischung umgeben, wodurch eine dunkelblaue Flüssigkeit entstand, welche an der Wand herabflieſsend sich an den wärmeren Stellen sofort in rothes Gas verwandelte. Nach Entfernung der Kältemischung wurde die Röhre einige Stunden sich selbst überlassen, worauf die zu beobachtende Contraction nur 2 Proc. betrug, welche überdieſs nach Ihnen durch die Einwirkung des Gases auf das Quecksilber bedingt war. Bei einem weiteren Versuch wurde mittels Salpetersäure und

arseniger Säure dargestelltes und condensirtes *Salpetrigsäureanhydrid* destillirt und in einzelnen Portionen auf seine Zusammensetzung sowie auch Dichte geprüft. Die erste Portion des Destillates hat die empirische Zusammensetzung N_2O_3; wird dieselbe aber auf ihre Dichte geprüft, so zeigt sich, daſs sie höchstens 17,63 Proc. unzersetztes Stickstofftrioxyd enthält; sogar unter der falschen Voraussetzung, daſs kein N_2O_4 in dem Gasgemisch vorhanden ist. Es kann daher nicht geschlossen werden, daſs kein Stickstofftrioxyd zugegen ist, aber die groſse Uebereinstimmung der gefundenen Dichte mit der nach der Formel von Gibbs für ein Gemenge von N_2O_4, NO_2 und NO berechneten macht es sehr wahrscheinlich, daſs gasförmiges Stickstofftrioxyd nicht vorhanden ist. Entgegen der Beobachtung von Lunge (oben) wird nach Ihnen Stickoxyd rasch von flüssiger Untersalpetersäure absorbirt, und in um so gröſserer Menge, je niederer die Temperatur ist. Bezüglich der Beobachtung von Lunge, daſs bei Gegenwart einer gröſseren Menge von Untersalpetersäure Stickoxyd und Sauerstoff unverbunden bleiben können, führen Sie die von Ihnen gemachte Beobachtung an, daſs Untersalpetersäure bei Rothgluth farblos wird, indem es in Sauerstoff und Stickoxyd zerlegt wird, und es scheint Ihnen daher sehr wohl möglich, daſs bei Gegenwart eines groſsen Ueberschusses des Products die Componenten auch bei gewöhnlicher Temperatur unverbunden bleiben können.

Zu einer in dem Referat über obige Arbeit in den Berliner Berichten von Schertel (1) gemachten Bemerkung, daſs nach den von Divers und Tetsukichi Shimidzu (s. S. 428) gemachten Beobachtungen bei der Einwirkung von N_2O_4 auf metallisches Quecksilber : $N_2O_4 + Hg = HgNO_3 + NO$ eine Aenderung des Volumens nicht eintreten könne, erwiderte W. Ramsay (2), daſs die gasförmige Untersalpetersäure ein Gemisch von NO_2 und N_2O_4 sei, daſs bei der Einwirkung der Verbindung NO_2 auf Quecksilber eine Contraction von 2 auf 1 eintreten, und daſs die actuelle Verminderung dem Gehalt an NO_2 proportional sein müsse.

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 602. — (2) Ber. 1885, 3154.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (1) haben versucht die Constitution der flüssigen *Untersalpetersäure*, für welche die beiden Formeln O_2N-NO_2 und $ON-O-NO_2$ in Betracht kommen, aufzuklären. Rectificirte flüssige Untersalpetersäure wurde mit *Quecksilber* in mit Kohlensäure gefüllte Röhren eingeschmolzen und eine Stunde sich selber überlassen. Die überstehende Flüssigkeit färbte sich schwach grün, das Quecksilber wurde trübe und teigig, und beim Oeffnen der Röhren entwich etwas Stickoxyd. Nach und nach wurde das Quecksilber in eine weifse Masse wesentlich aus Mercuronitrat mit etwas Mercurinitrat bestehend verwandelt, während sich fortwährend Stickoxyd entwickelte und das überschüssige Stickstoffperoxyd eine olivengrüne Farbe annahm. Nitrit hatte sich nicht gebildet. Die Reaction mufste daher nach der Gleichung $2(NO)NO_3 + 2Hg = Hg_2(NO_3)_2 + 2NO$ vor sich gegangen sein. Eine ähnliche Wirkung übt die flüssige Untersalpetersäure auf fein vertheiltes *Silber* aus: es bildet sich Stickoxyd und Silbernitrat. Bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf *Kupferschwamm* fand eine viel energischere Entwicklung von Stickoxyd statt. Die Flüssigkeit färbte sich tief dunkelgrün, ohne jedoch Kupfer gelöst zu enthalten, und das Kupfer färbte sich grau mit einem Stich ins Bläuliche oder Grünliche. Sie sind der Ansicht, dafs sich hierbei *Cupronitrat* gebildet habe. Sie besprechen schliefslich noch die Wirkung der Hitze auf *Silbernitrit* bei Abschlufs der Luft. Peligot erhielt bei dieser Reaction metallisches Silber, Untersalpetersäure und Silbernitrat. Bei Versuchen, die von Divers 14 Jahre früher (2) ausgeführt wurden, ergab sich, dafs je nach den Bedingungen die erhaltenen Producte sehr verschieden waren, von der Untersalpetersäure und Silber allein bis zu Stickoxyd, Silber und Silbernitrat. In jener Abhandlung war angenommen, dafs das Nitrat durch die oxydirende Wirkung der Untersalpetersäure auf das Nitrit gebildet wurde. Diese Annahme ist jedoch nach Ihren neueren Versuchen unrichtig, vielmehr ver-

(1) Chem. Soc. J. 47, 630. — (2) Ber. 1871, 282.

dankt das Nitrat seine Entstehung der Einwirkung der Untersalpetersäure auf das metallische Silber. Die Gründe dafür sind die folgenden : 1) wie oben gezeigt wurde, entsteht bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Silber ein Gemenge von Nitrat und Nitrit; 2) wirkt Untersalpetersäure, wie directe Versuche ergeben, nicht zum Mindesten auf Silbernitrit ein; 3) ist die Menge des bei langsamem Erhitzen gebildeten Silbers eine sehr geringe, weil es eben sofort nach seiner Abscheidung aus dem Nitrit in Nitrat umgewandelt wird; 4) ist es in hohem Grade wahrscheinlich (1), daſs vornehmlich das Silbernitrit das Silberatom direct mit dem Stickstoff der NO_2-gruppe verbunden enthält. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung involvirt die Umwandlung des Nitrits zum Nitrat eine Oxydation des Metalls, welche unwahrscheinlich zu sein scheint, da z. B. auch das Silbersulfid sich nicht zu Sulfat oxydiren läſst.

Nach Untersuchungen von F. Raschig (2) erklären sich die verschiedenen Angaben (3) über die Natur des aus Jodlösungen durch Ammoniaküberschuſs gefällten *Jodstickstoffs* dadurch, daſs das zuerst entstehende *Stickstoffsesquijodamin* $NH_3 . NJ_3$ während des Auswaschens allmählich in *Dijodamin* NHJ_2 oder gar in *Trijodamin* NJ_3 übergeht. Ob dem Dijodamin wirklich die Formel NHJ_2 oder nicht vielleicht $NH_3 . 2NJ_3$ zukommt, läſst sich leider durch andauernde Behandlung mit Wasser nicht entscheiden, da sich der Körper zu schnell unter Gasentwicklung und Jodabscheidung zersetzt. Versuche, an Stelle der Jodatome Radicale einzuführen und dadurch die Constitution zu entscheiden, miſslangen. Mit Kalilösung oder Silberoxyd bildet sich keine salpetrige Säure; durch Behandlung mit Natriumäthylat lassen sich keine Aethoxylgruppen an den Stickstoff binden; es entsteht nur Ammoniak, Jodoform und Ameisensäure. Nur durch Ammoniak ist Jodstickstoff glatt überführbar. Auch durch *Cyankalium* wird der letztere zu

(1) Dieser Bericht S. 363. — (2) Ann. Chem. **230**, 212. — (3) Vgl. Gladstone, JB. f. 1851, 326; Bunsen, JB. f. 1852, 352; Stahlschmidt, JB. f. 1863, 403; Guyard, JB. f. 1883, 308.

einer klaren farblosen Flüssigkeit gelöst, wie schon Millon (1) fand. Da hierbei Jodcyan entsteht, so mufs die Lösung nach folgender Gleichung stattfinden : $NJ_3 + 3 KCN + 3 H_2O = NH_3 + 3 KOH + 3 JCN$. *Schwefelcyankalium* nimmt ebenfalls, wenn auch nicht ganz so schnell, Jodstickstoff auf, sobald Ammoniak zugegen ist; die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung : $3 KSCN + 4 NJ_3 + 15 H_2O = 4 NH_3 + 3 KOH + 3 H_2SO_4 + 9 HJ + 3 JCN$. Die Angabe (2), ein Gemenge von *Jodsäure* und Salzsäure gebe mit Ammoniak *Jodstickstoff*, ist nur bedingt richtig. Löst man Jodsäure in concentrirter Salzsäure, so entwickelt sich Chlor; es entsteht Chlorjod und beim Uebersättigen mit Ammoniak fällt Jodstickstoff nieder. Wendet man verdünnte Salzsäure und wässerige Jodsäure an, so entsteht auch in geringer Menge Chlorjod, da aber das dabei entstehende Chlor nicht entweicht, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak kein Jodstickstoff aus, sondern es bilden sich unter Entfärbung Jodsäure und Salzsäure zurück. Erst wenn man das Gemisch gekocht hatte, so dafs das vorher gelöste Chlor entweichen konnte, trat auf Ammoniakzusatz die Bildung von Jodstickstoff ein. Genau so verhält sich auch eine Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Jod in seinem 10 bis 20fachen Gewicht Wasser suspendirt und so lange Chlor hindurchleitet, bis eine hellgelbe Lösung entstanden ist. Diese Flüssigkeit, welche Chlorjod enthält, giebt auf Zusatz von Ammoniak erst dann Jodstickstoff, wenn man das freie Chlor vorher durch Kochen entfernt hat Auch eine Lösung von Jod in Königswasser giebt mit einer hinreichenden Menge Chlorwasser versetzt keinen Jodstickstoff sondern entfärbt sich auf Zusatz von Ammoniak. Von dem aus Jodlösungen gefällten Jodstickstoff ist der aus festem Jod und Ammoniaklösung dargestellte durchaus verschieden. Während jener nur im trockenen Zustand explodirt, besteht dieser sehr explosive Körper nur in Berührung mit Ammoniak und zersetzt sich schon beim Auswaschen, wobei kleine Detonationen erfolgen.

(1) J. pr. Chem. [1] **17**, 1. — (2) Neues Handwörterbuch der Chemie **3**, 894.

Bringt man ihn vorher mit Salzsäure zusammen, so erfolgt häufig eine Explosion, bei welcher das Gefäfs zertrümmert wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht genau festgestellt.

P. Kulisch (1) hat die Einwirkung des *Phosphorwasserstoffs* auf *Metall*salzlösungen näher untersucht. Bezüglich der Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf die Lösungen der Salze der Leichtmetalle fand Er die Angaben von Winkler (2) nicht bestätigt. Der von Letzterem beobachtete flockige Niederschlag, welcher in den Lösungen der *Alkalisalze* beim Einleiten von Phosphorwasserstoffgas entsteht, ist nichts anderes als mitgerissener Phosphor; das Gas selbst wird in keiner Weise verändert. Nicht richtig ist ferner die Angabe, dafs Phosphorwasserstoff nicht reducirend auf die Lösungen von *Ammoniummolybdat* einwirke. Diefs ist nur bei Abwesenheit von freier Säure der Fall; die freie *Molybdänsäure* dagegen wird langsam schon in der Kälte, schneller in der Wärme zu den bekannten intensiv blauen niederen Oxyden reducirt. Die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf die Lösungen der Salze der Schwermetalle verläuft nach zwei Richtungen : entweder werden die Metallsalze reducirt (z. B. *Kupferchlorid* zu *-chlorür*; *Thalliumoxydul* zu metallischem *Thallium*, *Goldchlorid* zu *Gold* (3), *Eisenchlorid* zu *Eisenchlorür*) oder der Phosphorwasserstoff setzt sich mit den Metallsalzen zu Phosphormetallen um (z. B. mit *Kupferchlorür* und *Wismuthsalzen*). Gewöhnlich verlaufen jedoch beide Reactionen neben einander, so dafs man Gemenge von Metallen und Phosphormetallen erhält. Diefs ist festgestellt bei den Lösungen des *Kupfersulfats*, den *ammoniakalischen Kupferlösungen*, den *Silber-*, *Kobalt-*, *Nickelsalzen*. In andern Fällen (*Blei-* und *Cadmiumsalzen*) deutet zwar die Zusammensetzung des Niederschlages auf ein Gemenge von Metall mit Phosphormetall; diese ist man jedoch nicht im Stande zu trennen und neben einander nachzuweisen. Es ist bemerkenswerth,

(1) Chem. Centr. 1885, 805; Ausz. aus d. Inaugural-Dissertation. Berlin; Ann. Chem. **231**, 327. — (2) JB. f. 1860, 75. — (3) Vgl. diesen Bericht unter Gold.

dafs in den Fällen, in welchen sich Metalle abscheiden, dieselben grofse Neigung zeigen, sich als Spiegel an die Wandungen zu legen, während da wo reine Phosphorverbindungen sich bilden, eine Spiegelbildung niemals zu beobachten war. Die durch Einleiten von Phosphorwasserstoff entstandenen *Phosphormetalle* zeigen grofse Neigung, besonders im feuchten Zustand, sich zu oxydiren; ihre sonstigen Eigenschaften sind sehr verschieden; alle aber werden durch starke Säuren unter Entwickelung von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt; nur *Phosphorcadium* liefert ein selbstentzündliches Gas. Im Allgemeinen ist die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs eine sehr langsame, was darauf beruht, dafs dieser nur wenig vom Wasser absorbirt wird. Lediglich die *Silbersalze* machen in dieser Beziehung eine Ausnahme, welche sehr leicht durch Phosphorwasserstoff zersetzt werden.

A. Joly (1) theilte Untersuchungen über die *Unterphosphorsäure* mit, welche diejenigen von Salzer (2) durchaus bestätigen. Die Säure bezw. das Gemisch mit Phosphorsäure und phosphoriger Säure stellte Er durch langsame Oxydation des Phosphors her, indem Er in 150 ccm haltenden Flaschen mit weitem Hals zwei Phosphorstangen brachte und dieselben zum Theil in Wasser tauchen liefs. Im Sommer geht die Oxydation sehr rasch, gewöhnlich schon im Laufe von 48 Stunden vor sich, im Winter dauert sie etwas länger. Zur Abscheidung der Unterphosphorsäure sättigte Er die saure und zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit trockenem Natriumcarbonat, bis eine herausgenommene Probe Tropäolinlösung nicht mehr roth färbte und concentrirte auf $^{2}/_{3}$ des Volumens, worauf beim Erkalten das Hypophosphat herauskrystallisirt, das mit kaltem Wasser gewaschen und aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt wird. Wie die Phosphorsäure und die phosphorige Säure wird auch die Unterphosphorsäure schon durch 1 Aequiv. Natron neutralisirt und giebt eine gegen Tropäolin neutrale Lösung.

(1) Compt. rend. **101**, 1058, 1148. — (2) JB. f. 1881, 191; f. 1882, 245.

Darauf beruht die einfache Trennung der drei Säuren. Das Mononatriumphosphat krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung und auch das Mononatriumphosphit krystallisirt schwer, das *Mononatriumhypophosphat* ist dagegen erst in dem 45fachen seines Gewichts kalten Wassers löslich. Neutralisirt man eine mit Phenolphtaleïn versetzte Lösung von Unterphosphorsäure mit titrirter Natronlauge, so sind $1^1/_2$ Aequiv. bis zum Eintritt der Rothfärbung erforderlich. Gießt man zu einer Lösung von Mononatriumhypophosphat eine äquivalente Menge Chlorbaryum, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag des *Dibaryumhypophosphats*, während in der Lösung freie Unterphosphorsäure sich befindet. Ueberläßt man diesen Niederschlag der Einwirkung der sauren Lösung, so nimmt die saure Reaction immer mehr und mehr ab und nach einiger Zeit hat sich der Niederschlag in Krystalle des *Monobaryumhypophosphats* verwandelt, die um so schöner sind, je langsamer die Krystallisation erfolgte. Diese Umwandlung wird durch Reiben oder durch Erwärmen beschleunigt. Das *Monobaryumhypophosphat* $BaH_2P_2O_6 . 2H_2O$ ist kaum löslich in Wasser, verliert 2 Mol. Wasser beim Erhitzen auf 140° und entwickelt bei noch höherer Temperatur Wasserstoff, welcher mit grünlicher Flamme verbrennt. Man kann dasselbe auch direct aus den bei der Oxydation des Phosphors erhaltenen sauren Lösungen erhalten. Man bestimmt zunächst mittelst einer titrirten Natronlösung den Gehalt der sauren Flüssigkeit, setzt dann so viel Baryumcarbonat hinzu als hinreicht, um den vierten Theil der gesammten Säure zu neutralisiren. Beim Erkalten krystallisirt das Monobaryumhypophosphat allein heraus, welches durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salpetersäure gereinigt wird. Durch Zersetzen dieses Baryumsalzes mit einem äquivalenten Gewicht verdünnter Schwefelsäure erhält man die freie Säure, welche, wenn die Zusammensetzung der syrupförmigen Lösung der Formel $P_2O_4 . 6H_2O$ nahe kommt, krystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle der *Unterphosphorsäure*, zwischen Porcellanplatten getrocknet, entsprechen der Formel $P_2O_4 . 4H_2O$. Es sind

vierseitige, wahrscheinlich orthorhombische, manchmal sehr grofse Tafeln; sie sind leicht zerfliefslich und lösen sich rasch in der kleinsten Menge Wasser.

G. A. Ziegeler (1) empfiehlt zur *Darstellung der Phosphorsäure* aus Phosphor, den letzteren mit etwas Jod zusammenzuschmelzen bevor man ihn mit Salpetersäure oxydirt. Die Menge des Jodzusatzes richtet sich nach der Concentration der Salpetersäure und beträgt zwischen 0,3 und 0,6 g Jod auf 100 g Phosphor. Er wendet gewöhnlich auf 20 g Phosphor 130 g Salpetersäure von 1,335 spec. Gewicht an.

A. Joly (2) hat ein neues *Hydrat der Phosphorsäure* $2 PO_4H_3 . H_2O$ aufgefunden. Läfst man eine sehr concentrirte Lösung von Phosphorsäure von der annähernden Zusammensetzung $PO_4H_3 + 0,3 H_2O$ durch Hineinsäen eines Krystalls des Trihydrats PO_4H_3 krystallisiren, so entwickeln sich Krystalle dieser Säure und die Mutterlauge erhält bald die Zusammensetzung $P_2O_5 . 4 H_2O$. Durch Erniedrigung der Temperatur kann man diese Mutterlauge zum Krystallisiren bringen und bald ist das Ganze in eine feste Krystallmasse verwandelt, indem die Krystalle mit 4 Mol. Wasser die Zwischenräume zwischen den zuerst gebildeten Krystallen ausfüllen. Nimmt man nun mit Hülfe eines Glasstabs eine kleine Menge dieser gemischten Krystalle heraus und bringt sie in Berührung mit syrupförmiger Phosphorsäure, so erhält man, je nachdem die Lösung nahe der Formel $P_2O_5 . 3 H_2O$ oder $P_2O_5 . 4 H_2O$ war, Krystalle mit 3 oder 4 Mol. Wasser. Die im Handel vorkommenden krystallisirten Phosphorsäurehydrate haben bald die eine oder andere Zusammensetzung oder bestehen aus einem Gemenge der beiden Hydrate. Die Bildung der Krystalle $P_2O_5 . 4 H_2O$ ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet; sie entwickeln sich sehr langsam, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschufs an Wasser enthält. Die Krystalle bilden prismatische Blättchen, welche manchmal grofse Aehnlichkeit

(1) Chem. Centr. 1885, 741; Ausz. aus Pharm. Centralh. **26**, 421. — (2) Compt. rend. **100**, 447.

mit den Krystallen des Trihydrats zeigen, nur ist das Prisma schief abgeschnitten, während die Krystalle des Trihydrats dem orthorhombischen System anzugehören scheinen. Sie schmelzen bei ungefähr 27°, die *Lösungswärme* in 400 Mol. H_2O bei 13° beträgt :

$P_2O_5 . 4 H_2O$ fest		+ 0,28 cal
„	„ geschmolzen	+ 7,56 „
$P_2O_5 . 3 H_2O$ fest		+ 5,34 „

Daraus leitet sich ab die *Schmelzungswärme* von :

$$P_2O_5 . 4 H_2O \quad = \quad -7,28 \text{ cal.}$$

Die Bildungswärme $P_2O_5 . 3H_2O$ fest + H_2O fest = $P_2O_5 . 4H_2O$ fest = + 3,70 cal ergiebt sich nach Thomson aus der *Bildungswärme* von :

$$P_2O_5 \text{ fest} + 3 H_2O \text{ fest} = P_2O_5 . 3 H_2O \text{ fest} = 29,6 \text{ cal};$$
$$P_2O_5 \text{ fest} + 4 H_2O \text{ fest} = P_2O_5 . 4 H_2O \text{ fest} = 33,3 \text{ cal.}$$

Während somit die Verbindung des *Phosphorsäureanhydrids* mit den drei ersten Molekülen Wasser im Mittel 9,87 cal entwickelt, hat die Vereinigung mit dem vierten Molekül nur noch eine Wärmeentwickelung von 3,70 cal zur Folge. Die Lösung des Hydrats $P_2O_5 . 4H_2O$ ist je nach der Menge des angewandten Lösungswassers von verschiedenen thermischen Erscheinungen begleitet :

$P_2O_5 . 4 H_2O$	+ 1700	H_2O	=	+ 0,62 cal.
„	+ 400	„	=	+ 0,28 „
„	+ 260	„	=	+ 0,16 „
„	+ 200	„	=	0 „
„	+ 160	„	=	− 0,14 „

Das überschmolzene Hydrat $P_2O_5 . 4H_2O$ krystallisirt auch in Berührung mit einem Krystall der *Arsensäure* $As_2O_5 . 4H_2O$ und umgekehrt krystallisirt die verflüssigte Arsensäure in Berührung mit einem Krystall des *Tetrahydrats* der *Phosphorsäure*. Diese Hydrate sind daher isomorph.

H. Grandeau (1) hatte früher (2) gezeigt, daſs man durch Erhitzen der Phosphate mit überschüssigem Kaliumsulfat je nach

(1) Compt. rend. **100**, 1134. — (2) JB. f. 1882, 278.

der Temperatur *krystallisirte Phosphate* oder *reine Metalloxyde* erhalten könne. Er hat Seine Untersuchungen jetzt auf 18 verschiedene Phosphate ausgedehnt und faſst die erhaltenen Resultate in Folgendem zusammen : Die Phosphate können nach den Producten, welche durch die Behandlung mit überschüssigem Kaliumsulfat entstehen, in drei verschiedene Gruppen eingetheilt werden. Die erste dieser Gruppen umfaſst die *Phosphate des Calciums, Magnesiums, Zinks* und *Cadmiums*. Diese geben bei jeder Temperatur nur ein einziges Product, nämlich das *Alkalidoppelphosphat*. Nahe verwandt mit dieser Gruppe sind die *Phosphate des Baryums* und *Strontiums,* welche sich nur dadurch unterscheiden, daſs das gebildete Alkalidoppelphosphat niemals frei von schwefels. Baryt und Strontian erhalten werden kann. Zu der zweiten Gruppe gehören die Phosphate, bei denen zugleich ein Alkalidoppelphosphat und ein Oxyd entsteht. Es sind die *Phosphate des Aluminiums, Berylliums, Zirkoniums, Eisens, Nickels, Kobalts* und *des Kupfers*. Eine wichtige Unterabtheilung umfaſst die *Phosphate des Mangans, Chroms* und *Urans,* welche auch ein Alkalidoppelphosphat und ein krystallisirtes Oxyd, auſserdem aber noch ein höheres saures Oxyd geben, welches sich mit dem freigewordenen Alkali zu einem Manganat, Chromat und Uranat verbindet. Die dritte Gruppe endlich umfaſst die *Phosphate des Cers und Didyms,* welche sich bei keiner Temperatur mit dem Kali verbinden. Sie geben ein Trimetallphosphat und ein krystallisirtes Oxyd. Die beiden letzten Gruppen sind besonders interessant durch die Schönheit der erhaltenen Krystalle, welche vielfach den natürlich vorkommenden Mineralien entsprechen.

F. Isambert (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Versuche über die Einwirkung des *Schwefels* auf den *rothen Phosphor* die Thatsache zu erklären versucht, warum die Verbindung des rothen Phosphors mit dem Schwefel bei 180° plötzlich und unter lebhafter Wärmeentwickelung eintritt, während die Ver-

(1) Compt. rend. **100**, 355. — (2) JB. f. 1883, 325, 329.

bindung aus $P_4 + S_3$ nur etwa 18,4 cal entwickelt und die Tension der Umwandlung des rothen Phosphors bei dieser Temperatur eine sehr geringe ist (1). Er nimmt an, daſs diese Erscheinung eine Folge des verschiedenen Zustandes ist, welchen der rothe Phosphor zeigt, je nachdem er bei niederer oder höherer Temperatur dargestellt worden ist, wie dieſs durch die Versuche von Troost und Hautefeuille (2) festgestellt ist. Um diese Annahme zu bewahrheiten, hat Er rothen Phosphor bei hoher Temperatur in einer zugeschmolzenen Röhre auf dem Verbrennungsofen dargestellt. Der so dargestellte Phosphor verband sich mit Schwefel selbst bei 260° nur sehr langsam und ohne die geringste Explosion. Wenn daher von rothem Phosphor die Rede ist, so ist es nöthig seine Natur noch näher zu definiren, indem man die Temperatur, bei welcher er entstanden ist, oder, was vorzuziehen ist, seine *Bildungswärme* angiebt. Der käufliche rothe Phosphor hat bei seiner Umwandlung nur etwa 4 bis 5 cal, der von Ihm bei höherer Temperatur dargestellte mindestens 8 cal für das Atom abgegeben. Die Bildung der *Verbindung* P_4S_3 entspricht daher nur einem unbedeutenden thermischen Vorgang.

C. Kubierschky (3) hat die schon von Berzelius und Rose, später von Würtz (4), Carius (5) und Kovalevsky (6) dargestellten Verbindungen der *Thiophosphorsäuren* näher untersucht und eine Reihe von Salzen derselben dargestellt. *Monothiophosphorsäure.* Das Natriumsalz dieser Säure, welches von Würtz durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorschwefelchlorid $PSCl_3$ erhalten wurde, stellte Er dadurch her, daſs Er in mäſsig concentrirte Natronlauge gepulvertes Phosphorpentasulfid P_2S_5 (im Verhältniſs $6 NaOH : P_2S_5$) unter Abkühlung eintrug. Es bildet sich dann zuerst vorzugsweise Dithiophosphat. Daneben entstehen auch

(1) JB. f. 1883, 328. — (2) JB. f. 1874, 114. — (3) J. pr. Chem. [2] 31, 93. — (4) JB. f. 1847 und 1848, 362. — (5) JB. f. 1859, 441 und f. 1861, 581. — (6) JB. f. 1861, 586.

Polysulfide, welche man dadurch trennt, daſs man die erhaltene Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei die Thiophosphate fast vollständig herausfallen, die Sulfide dagegen gelöst bleiben. Das Salzgemisch wird noch einige Male mit Alkohol gewaschen, wieder in Wasser gelöst und die Lösung längere Zeit auf einer Temperatur von 90° erhalten; dabei findet eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt und die Lösung enthält schlieſslich fast nur *Natriummonothiophosphat* $PSO_3Na_3 . 12H_2O$, welches beim Eindampfen in dünnen sechsseitigen Blättchen herauskrystallisirt. Es schmilzt gegen 60°. *Kalium-* und *Ammoniumthiophosphat* bilden sich in ähnlicher Weise wie das Natriumsalz, nur lassen sie sich nicht in fester Form erhalten. *Magnesiummonothiophosphat* $P_2S_2O_6Mg_3 . 20H_2O$ scheidet sich auf Zusatz einer kalten Lösung von Magnesiumsulfat zu dem Natriumsalz als weiſses Krystallpulver aus. *Ammoniummagnesiummonothiophosphat* $PSO_3MgNH_4 . 9H_2O$ bildet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Magnesiamischung zu der Lösung des Natriumthiophosphats in prächtigen sternförmig gruppirten Nädelchen. — *Dithiophosphorsäure.* Normale Dithiophosphate lassen sich in ganz ähnlicher Weise durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Alkalien bezw. deren Sulfide oder Hydrosulfide erhalten. Am besten gelingt die Darstellung des Natriumdithiophosphats. Das, wie oben angegeben, durch Fällen mit Alkohol erhaltene, aus Di- und Trithiophosphat bestehende Salzgemisch löst man in Wasser auf, erwärmt kurze Zeit auf 50 bis 55°, bis die Lösung kein Trithiophosphat mehr enthält, und fällt wieder mit Alkohol. Die Abwesenheit des Trithiophosphats erkennt man durch Versetzen mit Kobaltsulfat, welches keine gelbe oder braune, sondern eine grüne Färbung geben muſs. Der mit Alkohol erhaltene Niederschlag ist fast reines Dithiophosphat. Man löst ihn in möglichst wenig, nicht über 40° warmen Wassers und läſst ihn erkalten, wobei das reine *Natriumdithiophosphat* $PS_2O_2Na_3 . 11H_2O$ in farblosen sechsseitigen Prismen oder feinen glänzenden Nadeln herauskrystallisirt. Es schmilzt schon bei 45 bis 46°. *Kaliumdithiophosphat* konnte nicht im

krystallisirten Zustande erhalten werden. *Ammoniumdithiophosphat* $PS_2O_2(NH_4)_3 . 2\,H_2O$ bildet sich analog beim Versetzen von Ammoniak mit Schwefelphosphor und scheidet sich beim Ueberschichten der Lösung mit Alkohol in farblosen feinen Nadeln ab. *Baryumdithiophosphat* $P_2S_4O_4Ba_3 . 8\,H_2O$ fällt als weifser seideglänzender Niederschlag beim Zusammenbringen des Natriumsalzes mit Chlorbaryum heraus. *Calciumdithiophosphat* entsteht beim Eintragen von Phosphorpentasulfid in Calciumhydrosulfidlösung und kann durch rasches Verdunsten in farblosen Nadeln erhalten werden. Es ist sehr zersetzlich, so dafs es nicht analysirt werden kann. *Magnesiumdithiophosphat* bildet sich wie das Calciumsalz, ist leicht löslich und noch unbeständiger als dieses. *Ammoniummagnesiumdithiophosphat* $PS_2O_2MgNH_4 . 6\,H_2O$ erhält man leicht analog dem Monothiosalz; es gleicht demselben auch äufserlich. — *Trithiophosphorsäure.* Ein Salz dieser Säure konnte bis jetzt noch nicht rein isolirt werden; doch ist es kein Zweifel, dafs sich ein solches bei der Behandlung des Phosphorpentasulfids mit Natronlauge bildet, besonders wenn die Temperatur bei der Darstellung 20° nicht übersteigt. Von den Reactionen der *Thiophosphorsäuren* mögen noch folgende erwähnt werden. Sämmtliche Thiophosphate werden durch Säuren leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Monothionate geben mit Calcium-, Strontium- und Baryumsalzen weifse voluminöse Niederschläge, die Dithiophosphate nur mit Baryum- und Strontiumsalzen weifse seideglänzende Niederschläge; Trithiophosphat wird nur durch Chlorbaryum ähnlich gefällt. Mit Cadmium-, Kupfer-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen entstehen Niederschläge, welche mit Ausnahme des durch Cadmiumsalz hervorgebrachten mehr oder weniger gefärbt sind und sich alle mehr oder weniger zersetzen. Wenig Quecksilberchlorid giebt mit Thiophosphaten einen gelben bis grauen Niederschlag, der beim Erwärmen in schwarzes Schwefelquecksilber übergeht; viel Sublimatlösung verursacht dagegen eine weifse Fällung, die sich beim Kochen nicht ändert. Manganosulfat erzeugt mit Monothiophosphat eine weifse, mit Dithiophosphat zuerst eine

grüne Färbung, die beim Schütteln mit Luft dunkler wird. Ein weiterer Zusatz von Mangansulfat giebt einen dunkelgrünen Niederschlag, der beim Stehen wieder weifs wird, um beim Schütteln mit Luft sich abermals grün zu färben. Ferrosulfat liefert mit Dithiophosphat keine, mit Monothiophosphat eine schmutzig graugrüne Fällung. Wenig Ferrichlorid giebt mit allen Thiophosphaten eine intensiv rothe Flüssigkeit. Viel Eisenchlorid erzeugt nur mit Monothiophosphat einen dunkelrothbraunen Niederschlag, mit den übrigen keinen. Kobaltsulfat giebt mit Monothiophosphat einen blauen, im Ueberschufs mit intensiv blauer Farbe löslichen, mit Dithiophosphat einen schmutzig grünen, im Ueberschufs mit grüner Farbe löslichen Niederschlag, mit Trithiophosphat eine rothe bis braune Färbung. Beim Erhitzen bildet sich in allen Fällen schwarzes Schwefelkobalt. Nickelsulfat im Ueberschufs giebt mit Monothiophosphat einen hellgrünen, mit Dithiophosphat einen schmutzig blauen Niederschlag. Wenig Nickelsalz färbt die Lösung nur violett. Oxydationsmittel verhalten sich gegen die einzelnen Thiophosphate verschieden. Salpetersäure scheidet aus allen sofort Schwefel ab; Kaliumpermanganat, -dichromat und Ferricyankalium werden zum Theil schon in der Kälte, stets beim Erwärmen unter Schwefelabscheidung reducirt. Jodlösung wird von Monothiophosphat unter Abscheidung von Schwefel entfärbt. Di- und Trithiophosphat bewirken damit gleichfalls Entfärbung aber ohne Schwefelabscheidung. — Vergleicht man die Löslichkeit der verschiedenen Thiophosphate, so zeigt sich, dafs sie um so löslicher sind, je mehr Schwefel und je weniger Sauerstoff sie enthalten. — Er theilte schliefslich noch die *Spectralreactionen* mit, welche die gefärbten Lösungen der *Kobalt-*, *Nickel-* und *Eisenthiophosphate* zeigen, auf welche jedoch hier nur verwiesen werden kann.

H. Moissan (1) beschrieb eine neue Darstellungsweise des *Phosphortrifluorids* PF_3 (2), welche schon früher von

(1) Compt. rend. **100**, 272, 1348; Ann. chim. phys. [6] **6**, 468. — (2) JB. f. 1884, 360; ferner Bull. soc. chim. [2] **43**, 2; Ann. chim. phys. [6] **6**, 433.

Demarçay angewandt, aber von Demselben nicht weiter verfolgt wurde. Dieselbe besteht darin, daſs man *Arsentrifluorid* in Phosphortrichlorid unter Ausschluſs jeder Spur von Feuchtigkeit eintröpfeln läſst. Die Mischung erhitzt sich und es entwickelt sich ein Gas, welches, nachdem es eine auf — 15° abgekühlte Röhre passirt hatte, über Quecksilber aufgefangen wurde. Das Gas, welches noch eine kleine Menge von Chlorphosphor und Fluorarsen enthielt, wurde mit einigen Cubikcentimetern Wasser, welches die Verunreinigungen rasch zerstört, während das Phosphorfluorid nur langsam angegriffen wird, hierauf mit Schwefelsäure zusammengebracht, wodurch man dann ein Gas erhielt, welches nicht mehr an der Luft rauchte und alle Eigenschaften des reinen Phosphortrifluorids besaſs. Von Wasser wird es nur langsam angegriffen, Kalilauge, Chromsäure oder Permanganatlösung zerstören es sofort. Es verbrennt nicht; mit Sauerstoff gemengt detonirt es unter der Einwirkung des elektrischen Funkens. Bei Gegenwart von Silicium erhitzt giebt es Siliciumfluorid und Phosphor. Diese letztere Eigenschaft benutzt Er auch zur Analyse des Körpers. Da die Zersetzung durch Alkalien in Folge der Bildung einer sehr beständigen *fluorphosphorigen Säure* nur ungenaue Resultate liefert, so hat Er die Bestimmung in der Weise ausgeführt, daſs Er ein abgemessenes, durch Quecksilber abgeschlossenes Volumen in einer Glasröhre zur Rothgluth erhitzte und den an den Glaswänden sich absetzenden Phosphor mit Salpetersäure oxydirte. Läſst man Chlor auf das Phosphortrifluorid einwirken, so erhält man eine gasförmige Verbindung; Jod giebt, aber erst bei 300 bis 400°, eine feste, in der Hitze gelbe, in der Kälte rothe Verbindung, bei deren Bildung das Glasgefäſs angegriffen wird. Brom liefert bei —10° eine flüssige Verbindung: *Phosphorfluorbromid* PF_3Br_2, deren Reactionen von Ihm näher untersucht worden sind. Leitet man in vollkommen trockenes und durch eine Kältemischung abgekühltes Brom mittelst Schwefelsäure und geschmolzenen Kalihydrats getrocknetes Phosphortrifluorid, so findet eine vollständige Absorption und eine schlieſsliche Entfärbung des Broms statt. Man erhält eine leicht bewegliche bernsteingelbe

Flüssigkeit, welche an der Luft noch stärker raucht als Phosphorperchlorid, auf die Athmungsorgane energisch einwirkt und sich mit Wasser heftig in Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt. Unter — 20° abgekühlt erstarrt es zu kleinen hellgelben Krystallen, welche nach Entfernung der Kältemischung sofort wieder schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sich aus der flüssigen Verbindung reichliche Gasblasen und gleichzeitig bilden sich schön gelbe Krystalle, in welche nach einigen Stunden die ganze Masse verwandelt ist. Steigt die Temperatur rascher, so erhält man manchmal durchsichtige rubinrothe Krystalle, welche an der Luft rauchen und durch Anziehung von Feuchtigkeit zerfließen. Diese rothen Krystalle erhält man auch immer, wenn das Brom nicht vollständig mit Phosphortrifluorid gesättigt worden ist. Füllt man die flüssige Verbindung PF_3Br_2 in eine Röhre ein und schmilzt dieselbe zu, so ist nach 12stündigem Liegenlassen bei gewöhnlicher Temperatur die Umwandlung in die gelben Krystalle vollständig. Das beim Oeffnen der Röhre entweichende Gas besteht aus *Phosphorpentafluorid*, während die gelben Krystalle reines *Phosphorpentabromid* sind. Die Zersetzung vollzieht sich daher schon bei geringer Erhöhung der Temperatur nach der Gleichung: $5 PF_3Br_2 = 3 PF_5 + 2 PBr_5$. Die rothen Krystalle bestehen nur aus einer verschiedenen Modification des Phosphorpentabromids. Sie gehen beim Reiben in die gelben Krystalle über. In einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt verflüchtigen sie sich unter theilweiser Zersetzung ohne zu schmelzen. Beim Erkalten werden sie wieder zurückgebildet. In einem indifferenten Gasstrom schwach erhitzt verlieren sie Brom und gehen in flüssiges Phosphortribromid über.

Derselbe (1) theilte über Darstellung und Eigenschaften des *Phosphorpentafluorids* noch weitere Beobachtungen mit. Da man nach der Methode von Thorpe (2) (Zersetzung des Phosphorpentachlorids durch Arsentrifluorid) das Gas nicht absolut

(1) Compt. rend. **101**, 1490. — (2) JB. f. 1876, 207.

rein erhält, so bediente Er sich zur Darstellung desselben der von Ihm (s. oben) aufgefundenen Zersetzung des Phosphorfluobromids, welches man durch Einleiten von Phosphortrifluorid in auf — 15° abgekühltes Brom leicht erhalten kann. Dieses flüssige *Phosphorfluobromid* PF_3Br_2 zersetzt sich langsam in Phosphorpentafluorid, das gasförmig entweicht, und Phosphorpentabromid, welches fest zurückbleibt. Um etwa beigemengtes freies Brom zu entfernen, sammelt man das Gas über mit Quecksilber gefüllten Flaschen auf, in welchen man eine kleine Menge dieses Metalls zurückläfst. Das Brom wird langsam absorbirt und man erhält das Phosphorpentafluorid ganz rein. Es ist unverbrennlich, raucht stark an der Luft, besitzt einen stechenden Geruch und wird vollständig durch Wasser absorbirt. Seine Dampfdichte wurde von Ihm zu 4,49 (berechnet 4,40) bestimmt. Im Cailletet'schen Apparat verflüssigt es sich bei 16° unter einem Druck von 46 atm zu einer Flüssigkeit, welche Glas nicht angreift. Dehnt man das comprimirte Gas plötzlich aus, so erhält man einen Schnee von festem *Phosphorpentafluorid*, welcher jedoch bald wieder flüssig wird.

Nach Berthelot (1) entwickelt das *Phosphortrifluorid* bei seiner Zersetzung durch Kalilauge nur 107,7 cal. Dieses gegenüber dem Phosphorchlorür und -bromür auffallend niedere Resultat hat seine Ursache darin, dafs sich das Phosphortrifluorid nicht einfach in Phosphit und Fluorid zersetzt, sondern dafs eine der Fluorkieselsäure und Fluorborsäure analoge *fluorphosphorige Säure* entsteht. Dieses Resultat wurde hauptsächlich durch alkalimetrische Bestimmungen mittelst des von Joly (2) empfohlenen *Helianthin* als Indicator festgestellt. Er hat zuerst das Verhalten der phosphorigen Säure oder genauer der Auflösung von Phosphorchlorür in Wasser (gleich $3HCl + PO_3H_3$) gegen Helianthin A und B festgestellt und constatirt, dafs sich die phosphorige Säure gegen Helianthin A wie eine einbasische, gegen Helianthin B wie eine zweibasische Säure verhält. Die-

(1) Compt. rend. **100**, 81; Bull. soc. chim. [2] **43**, 262; Ann. chim. phys. [6] **6**, 358. — (2) Siehe den analytischen Theil dieses Berichts.

selben Reagentien lassen sich auch anwenden, um die Zersetzung des Phosphortrifluorids durch Alkalien zu charakterisiren. Das Helianthin A verlangte für PF_3 3,2 Vol., das Helianthin B dagegen 4 Vol. Die Sättigung des Alkali's durch Phosphortrifluorid geht daher um 1 Volum der alkalischen Lösung weniger weit als durch Phosphortrichlorid; auch zeigen die obigen Zahlen, daſs das Alkali das Phosphortrifluorid nicht einfach in Fluſssäure und phosphorige Säure umgewandelt hat. Um noch weiter gehen zu können, muſste man die Zusammensetzung der *fluorphosphorigen Säure* kennen. Zwei Hypothesen lassen sich hier in Vorschlag bringen. Man kann entweder annehmen, daſs nach Analogie mit der zweibasischen Fluorkieselsäure $SiF_4 . 2HF$ und der einbasischen Fluorborsäure $BF_3 . HF$ die Basicität der fluorphosphorigen Säure gleich ist der in ihrem Molekül enthaltenen Fluorwasserstoffsäure z. B. $PF_3 . HF$, oder man kann nach Analogie mit gewissen Metallsäuren die Bildung einer *fluoroxyphosphorigen Säure* wie $P_2O_2F_2$ vergleichbar mit P_2O_3 annehmen. Wie dem auch sein mag, die fluorphosphorige Säure ist ziemlich beständig und läſst sich sogar mit überschüssigem Alkali kochen, ohne Zersetzung zu erleiden. Die Existenz dieser Säure und wahrscheinlich auch die einer analogen Fluorphosphorsäure verhindert auch die *Bestimmung des Phosphors* bei Gegenwart von Fluor durch die gewöhnlichen Methoden, selbst wenn man vorher die Fluorwasserstoffsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure verjagt hat.

Cl. Winkler (1) hat die Vorgänge bei dem Uebergang der *arsenigen Säure* aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand näher untersucht. Daſs die Amorphie des Arsenglases nicht bloſs eine scheinbare ist, wurde durch mikroskopische Untersuchungen von A. Stelzner und P. Mann an Dünnschliffen, wobei sich nicht die geringste Andeutung von Krystallisation und nur ein eigenthümlicher Spannungszustand wahrnehmen lieſs, constatirt. Diese Spannung verschwindet beim Erhitzen und gleichzeitig verbreitet sich eine durch die ganze

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 247.

Masse fortschreitende Trübung, welche durch weitere Steigerung der Temperatur bis nahe zum Erweichen des Arsenglases wieder beseitigt wird. Dieses Trübwerden beim Erhitzen, das schon von Regnault beobachtet wurde, ist irrthümlicherweise mit demjenigen identificirt worden, welches sich bei der Aufbewahrung der arsenigen Säure zu vollziehen pflegt. In Wirklichkeit liegen aber zwei ganz verschiedene Vorgänge vor. Die beim Erhitzen eintretende Trübung erfolgt momentan durch die ganze Masse; sie ist mit keiner Krystallbildung verbunden, sondern scheint die Folge einer Veränderung in der Anordnung der Moleküle zu sein. Dagegen ist die Trübung des Arsenglases beim Aufbewahren eine allmähliche, an der Aufsenfläche in den meist concentrisch angeordneten Haarrissen beginnende und stetig aber langsam nach innen vorschreitende, welche oft mehrere Jahre Zeit bedarf. Die Umwandlung selbst besteht im Uebergang der amorphen arsenigen Säure in die krystallisirte, in der Entstehung eines Haufwerks kleiner mikroskopischer Octaëder. Man weifs schon aus früheren Beobachtungen, dafs die Luft und namentlich der Wasserdampf von Einflufs auf diese Umwandlung ist und Seine Versuche haben diese älteren in der That bestätigt. In der Luftleere erleidet das Arsenglas auch nach Jahren keine Veränderung. Das gleiche ist der Fall, wenn die Aufbewahrung in mitttelst Phosphorsäureanhydrid getrockneten Gasen (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) stattfindet. Bei der Aufbewahrung in nur durch concentrirte Schwefelsäure getrockneter Luft erlitt das Arsenglas nach und nach eine sehr schwache oberflächliche Trübung und noch deutlicher trat dieselbe in Luft auf, welche durch Chlorcalcium getrocknet war. In gewöhnlicher Luft war die Trübung nach Verlauf von einer Woche bemerkbar und nahm dann stetig zu, die Gewichtszunahme betrug jedoch nach 15 Monaten nur 0,2 Proc. In mit Wasserdampf gesättigter Luft zeigte sich die Trübung schon nach 3 bis 4 Tagen deutlich und war nach Ablauf des Versuchs eine totale. Die Gewichtszunahme betrug nach 15 Monaten 0,33 Proc. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Umwandlung der glasigen in die porcellanartige *arsenige Säure*

durch den Feuchtigkeitsgehalt der *Luft* bedingt ist und dafs schon sehr geringe Mengen *Wasserdampf* genügen um dieselbe wenigstens oberflächlich herbeizuführen. Bemerkenswerth ist ferner die geringe Gewichtszunahme, welche übrigens im Verhältnifs zum Grade der eingetretenen Trübung steht und wohl nur auf die vermehrte hygroskopische Wirkung der durch den Umwandlungsprocefs aufgelockerten Substanz, nicht aber auf eine chemische Bindung von Wasser zurückzuführen ist, wobei jedoch bemerkt werden mufs, dafs beim nachherigen Stehen über Phosphorsäureanhydrid oder beim Erhitzen auf 110° sich nur ein theilweiser Rückgang auf das ursprüngliche Gewicht erreichen läfst. Mit dem Uebergang der amorphen in die krystallinische Säure ist eine Aenderung des spec. Gewichts und der Löslichkeit verbunden. Die früheren Bestimmungen des *spec. Gewichts* der arsenigen Säuren schliefsen in Folge der Löslichkeit in Wasser einen Fehler in sich ein. Er hat daher die Bestimmung unter Anwendung von Petroleum wiederholt und auf diese Weise gefunden für: die glasige *arsenige Säure* 3,6815, für die emailartige arsenige Säure 3,6461 bei 12,5°. Bezüglich der Löslichkeit der beiden Modificationen finden sich widersprechende Angaben in der Literatur. Die Ursache liegt darin, dafs die Löslichkeit beider Säuren thatsächlich eine verschiedene ist, dafs der Lösungsact bei der einen und bei der andern eine verschiedene Zeitdauer beansprucht und dafs sich endlich während des Lösens die Tendenz der amorphen Säure, in den krystallinischen Zustand überzugehen, geltend macht. Es ist ferner vielleicht von Einflufs, dafs die pulverige krystallisirte Säure von Wasser schwieriger benetzt wird, als die gepulverte amorphe. Aus den von Ihm zur Ermittlung der *Löslichkeits*verhältnisse der arsenigen Säure angestellten Versuchen, zu welchen nicht pulverförmige, sondern kleine staubfreie Stückchen von arseniger Säure angewandt wurden, welche in Reagircylindern mit soviel Wasser übergossen wurden, dafs sie nicht ganz davon bedeckt waren, und die man verschieden lange in demselben Raume stehen liefs, ergab sich, dafs bei der amorphen Säure der Gehalt der wässerigen Lösung anfänglich sehr rasch zunimmt, nach

etwa 6 Stunden seinen Höhepunkt erreicht, dann aber in Folge des Uebergangs in die krystallisirte Säure allmählich sinkt, wobei die letztere theilweise zur Abscheidung gelangt. Nach Ablauf einer Woche ist diese Umwandlung nahezu beendet. Bei der Lösung der emailartigen, also schon krystallinisch gewordenen Säure, schreitet die Lösung gleichmäſsig vorwärts, bis nach etwa 4 Tagen Sättigung eingetreten ist. Aus den gefundenen Maximalzahlen läſst sich entnehmen, daſs 100 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur ungefähr 3,7 Thle. amorphe und 1,7 Thle. krystallinische arsenige Säure zu lösen vermögen. Aus dieser verschiedenen Löslichkeit ergiebt sich auch eine Erklärung von dem bei der arsenigen Säure beobachteten Umwandlungsproceſs. Auf dem der freien Luft dargebotenen Arsenglas wird sich bei jeder geeigneten Temperaturveränderung ein Thauniederschlag bilden, wodurch eine geringe Menge arseniger Säure in Lösung gebracht wird. Aus dieser Lösung scheidet sich aber nach kurzer Zeit die Säure zum Theil krystallisirt aus und in Folge dessen vermag sie ihre lösende Wirkung auf eine andere darunter liegende Schicht Arsenglas auszuüben, auch diese in krystallisirte Säure umwandelnd. So wird mit der Zeit Schicht um Schicht von dem Lösungsmittel ergriffen, bis die Umwandlung bis in den Kern hinein stattgefunden hat. Besonders anschaulich wird diese Umwandlung der arsenigen Säure, wenn man *Arsenglas* unter Wasser aufbewahrt. Schon nach kurzer Zeit ist das Arsenglas mattweiſs geworden. An den Wandungen des Glasgefäſses scheiden sich kleine Octaëder ab, welche jedoch im Lauf der Zeit wieder verschwinden. Ein eigentlich emailartiges Ansehen erhält so das Arsenglas nicht, aber die Stücke zeigen sich nach längerer Zeit bis ins Innere hinein in eine reiche Krystallisation von wohl ausgebildeten deutlich erkennbaren Octaëder umgewandelt. Die nämlichen Erscheinungen treten ein, wenn man statt Wasser eine kalt gesättigte Lösung der arsenigen Säure anwendet. Diese Beobachtungen widersprechen den Angaben von Christison (1) und H. Rose (2),

(1) Ann. Phys. [1] **36**, 494. — (2) Ann. Phys. [1] **52**, 455.

nach welchen Arsenglas unter Wasser keine Veränderung erfahren soll. Gleiches soll auch nach H. Rose beim Aufbewahren unter Alkohol der Fall sein. Als Er *Arsenglas* mit absolutem Alkohol in ein Rohr einschmolz, trat eine oberflächliche Trübung ein, und als nach 2½ Jahren die Röhre geöffnet wurde, zeigten sich die Stücke mit einer dichten schimmernden Krystallkruste umgeben, während der Kern noch amorph glasartig war. Beim Aufbewahren unter Aether war das Ergebnifs das gleiche. Schwefelkohlenstoff schien wenig einzuwirken, die Stücke behielten ihre Durchsichtigkeit bei; beim Herausnehmen zeigte sich jedoch, dafs sie eine durch die ganze Masse gehende Veränderung erfahren und sich in eine trübe mürbe Substanz umgewandelt hatten. Im Verlaufe von 2½ Jahren hatten 100 Thle. der hier verwendeten Flüssigkeiten an *arseniger Säure* aufgenommen : Wasser 1,707, Lösung von arseniger Säure 1,709, *Alkohol* 0,446, *Aether* 0,454, *Schwefelkohlenstoff* 0,001. In siedendem Wasser ist die arsenige Säure weitaus löslicher als in kaltem (nach Bussy (1) in 100 Thln. Wasser bei Siedehitze 11 Thle. von jeder der beiden Modificationen). Nach Seinen Versuchen ist die amorphe etwas löslicher (11,46 Thle. nach 3stündigem, 11,856 Thle. nach 12stündigem Kochen) als die krystallisirte (10,14 Thle. nach 3stündigem, 10,176 Thle. nach 12stündigem Kochen). Bussy (1) nimmt an, dafs die krystallisirte arsenige Säure beim Kochen wieder in die glasartige übergehe. Nach Seinen Versuchen ist jedoch das Gegentheil der Fall. Taucht man ein Stück Arsenglas in heifses Wasser, so treten nach einiger Zeit grofse Octaëderflächen hervor und mit fortschreitendem Lösungsprocefs glaubt man die Octaëder förmlich herauswachsen zu sehen, so dafs man versucht ist, zu glauben, das Arsenglas erscheine nur äufserlich amorph.

A. Joly (2) beschrieb *Verbindungen der arsenigen Säure mit der Arsensäure.* Bei der Oxydation der arsenigen Säure mittelst Salpetersäure wird manchmal ein saures Liquidum er-

(1) JB. f. 1847 und 48, 422. — (2) Compt. rend. **100**, 1221; J. pr. Chem. [2] **31**, 432.

halten, welches nach seinen reducirenden Eigenschaften zu urtheilen noch eine gewisse Quantität arseniger Säure in Lösung enthalten mufs. Concentrirt man diese Lösungen durch Eindampfen, so scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $2\,As_2O_5 \,.\, 3\,As_2O_3 \,.\, 3\,H_2O$ ab. Die gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte nur langsam auf die arsenige Säure ein. Bringt man 100 g fein gepulverte arsenige Säure mit 25 bis 30 ccm concentrirter Salpetersäure zusammen, so findet in der Kälte kaum eine Einwirkung statt, erhitzt man gelinde, so entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe und bald ist die ganze Masse zu einem Gemisch der obigen Verbindung und arseniger Säure erstarrt, in welchem sich die perlmutterglänzenden Kryställchen der Doppelverbindung von den Kryställchen der nicht angegriffenen arsenigen Säure im polarisirten Licht leicht unterscheiden lassen. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich die Verbindung in ihre Componenten. Diese Verbindung ist übrigens nicht die einzige, welche man zwischen den beiden Säuren beobachten kann. Läfst man einen sehr grofsen Ueberschufs von arseniger Säure unoxydirt, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $As_2O_5 \,.\, 2\,As_2O_3 \,.\, H_2O$, die unter dem Mikroskop in Form rectangulärer Blättchen erscheinen. Bei Gegenwart von überschüssiger Arsensäure bildet sich eine in sehr feinen Nadeln krystallisirende Verbindung $As_2O_5 \,.\, As_2O_3 \,.\, H_2O$.

Derselbe (1) hat ferner über die *Hydrate der Arsensäure* eine Untersuchung veröffentlicht. Eine syrupförmige Lösung der Arsensäure, welche genau die Zusammensetzung $As_2O_5 \,.\, 4\,H_2O$ hat, oder nur einen kleinen Wasserüberschufs enthält, setzt während der Winterkälte lange durchsichtige Prismen des von Kopp (2) untersuchten Arsensäurehydrats $As_2O_5 \,.\, 4\,H_2O$ ab. Ist die Lösung verdünnter, so findet eine freiwillige Krystallisation selbst bei -50^0 nicht mehr statt und man mufs zur Einleitung der Krystallisation einen fertigen Krystall des obigen Hydrats mit der Flüssigkeit in Berührung bringen. Die Kry-

(1) Compt. rend. **101**, 1262. — (2) JB. f. 1856, 385.

stalle schmelzen und erstarren zwischen 35,5 und 36°, sind sehr zerfliefslich und lösen sich in einer kleinen Menge Wasser unter *Wärme*bindung. Ihre *Lösungswärme* beträgt bei 13° :

für 100 Mol. H_2O — 1,4 cal; für 300 Mol. H_2O — 1,3 cal;
für 900 „ „ — 1,0 „ ; die Schmelzwärme ist — 3,7 cal.

Vergleicht man diese Zahlen mit den Lösungswärmen des Anhydrids und der Hydrate $As_2O_5 . 2H_2O$ und $As_2O_5 . 3H_2O$ in ungefähr 300 Mol. H_2O, so findet man:

As_2O_5 fest + $2H_2O$ fest = 1,9 cal; As_2O_5 fest + $3H_2O$ fest = 2,6 cal;
As_2O_5 fest + $4H_2O$ fest = 2,8 cal.

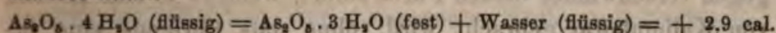
Die Vereinigung je eines der zwei ersten Mol. Wasser entwickelt im Mittel 0,951 cal, die Verbindung des dritten 0,71 cal, die des letzten nur 0,2 cal. Die *Hydratationswärmen* sind somit viel geringer als die bei den Phosphorsäurehydraten beobachteten (1). Im Vacuum verwittern die Krystalle rasch und wandeln sich in eine weifse pulverförmige Masse von der Zusammensetzung $2As_2O_5 . 3H_2O$ um. Das gleiche Product erhält man auch, wenn man die Krystalle des Hydrats $As_2O_5 . 3H_2O$ im Trockenschrank auf 110°, bis kein Wasser mehr fortgeht, erhitzt. Dieses neue Hydrat nimmt an feuchter Luft nur langsam Wasser auf, löst sich dagegen rasch im Wasser unter Temperaturerhöhung. Die Lösungswärme bei 14° in 300 Mol. Wasser ist 1,38 cal, woraus sich die *Bildungswärme* :

As_2O_5 fest + $^3/_2$ H_2O = + 1,6 cal

berechnet. Es ergiebt sich daraus, dafs die Verbindung des ersten Mol. Wasser mit dem Anhydrid etwas mehr Wärme entwickelt als die des zweiten. Schmilzt man das Hydrat $As_2O_5 . 4H_2O$ im geschlossenen Gefäfs und läfst es im überschmolzenen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so sieht man an den Wänden des Gefäfses kleine mikroskopische Kryställchen des Hydrats $As_2O_5 . 3H_2O$ sich absetzen, welche sich langsam weiter entwickeln und gut ausbilden. Die Mutterlauge hat

(1) Dieser Bericht S. 434.

nach zwei Monaten die Zusammensetzung $As_2O_5 . 4{,}8 H_2O$, nach einem Jahr $As_2O_5 . 5 H_2O$. Das Hydrat mit Wasser ist daher im flüssigen Zustande nicht beständig, sondern zersetzt sich in das Trihydrat und Wasser. Diese Umwandlung ist in der That exothermisch :



$As_2O_5 . 4 H_2O$ (flüssig) = $As_2O_5 . 3 H_2O$ (fest) + Wasser (flüssig) = + 2,9 cal.

Bemerkenswerth ist noch, dafs die Krystalle des Arsensäuretrihydrats den Ueberschmelzungszustand des Phosphorsäuretrihydrats nicht aufzuheben vermögen, während die Tetrahydrate wechselseitig die überschmolzenen Flüssigkeiten zum Krystallisiren bringen.

H. Schiff und R. Sestini (1) haben die *Verbindungen der arsenigen Säure* mit *Jod- und Bromkalium* näher untersucht, von welchen diejenige mit *Jodkalium* schon 1830 von Emmet (2) dargestellt und später von Harms (3) analysirt worden ist. Diese nach dreierlei Methoden zu erhaltenden Verbindung der arsenigen Säure mit *Jodkalium*, — 1) aus Kaliumarsenit und Jodkalium; 2) aus Kaliumarsenit und Jod; 3) aus Arsentrioxyd und Jodkalium — scheidet sich als weifses Pulver oder in fest anhängenden Krusten ab, welche unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallisation zeigen. Die Verbindung löst sich in etwa 40 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und in etwa 20 Thln. kochendem Wasser. Die lufttrockene Verbindung giebt weder über Schwefelsäure noch bei 180° Wasser ab; das letztere entweicht erst gegen 220° und bei 330° tritt vollständige Zersetzung ein. Die Analysen führen auf ein Gemenge der beiden Verbindungen $4 As_2O_3 . 2 KJ$ und $4 As_2O_3 . 2 KJ . H_2O$. Eine ähnliche Verbindung mit *Bromkalium* läfst sich bei der Einwirkung von Bromkalium oder von Brom auf Kaliumarsenit, nicht aber aus Bromkalium und Arsentrioxd erhalten. Sie ist äufserlich der Jodkaliumverbindung sehr ähnlich, nur etwas löslicher in Wasser. Ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $4 As_2O_3 . 2 KBr$ sehr nahe überein. Ver-

(1) Ann. Chem. **228**, 72; Gazz. chim. ital. **15**, 156. — (2) Sill. Am. J. [1] **18**, 58. — (3) JB. f. 1857, 354.

suche, den beschriebenen Arseniten analoge *Borate* darzustellen, haben ergeben, daſs weder *Borsäure* noch *Kaliumborat* auf nassem Weg mit *Jodkalium* oder *Chlorkalium* sich verbinden. *Jod* ist gleichfalls auf Borsäure ohne Einwirkung, dagegen verschwindet dessen Farbe sofort, wenn es in eine Lösung von Kaliumborat gebracht wird, ohne daſs übrigens eine bestimmte Verbindung entsteht. Dagegen kann eine Verbindung von *Bortrioxyd mit Fluorkalium* $B_2O_3 . 2 KF$ leicht erhalten werden, wenn man 7 g B_2O_3 in 12 g geschmolzenem Fluorkalium auflöst, die Schmelze langsam erkalten läſst und aus der gepulverten strahlig-krystallinischen Masse den geringen Ueberschuſs von Fluorkalium und Borsäure mit warmem Alkohol auszieht. Die Verbindung selbst ist unlöslich in Alkohol, kaum hygroscopisch, löst sich in wenig Wasser allmählich ohne Abscheidung von Borsäure, wird aber durch viel Wasser zersetzt. Die leicht schmelzbare Verbindung läſst sich nicht mit mehr Borsäure vereinigen — beim Zusammenschmelzen damit erhält man eine nicht mehr homogene Masse —; dagegen treibt sie mit einem Mol. Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen Kohlensäure aus und es entsteht eine nach dem Erkalten opake strahlig-krystallinische *Verbindung* $KBO_2 . KF$, die gleichfalls in Weingeist löslich ist und durch viel Wasser zersetzt wird (1). Auf die von Schiff und Sestini angestellten eingehenden Betrachtungen über die Constitution dieser und ähnlicher Verbindungen muſs hier verwiesen werden.

Fr. Rüdorff (2) theilte im Anschluſs an die obigen Untersuchungen von Schiff und Sestini mit, daſs die entsprechende *Verbindung* der *arsenigen Säure mit Chlorkalium* sich beim langsamen Abkühlen von 10 g Chlorkalium und 50 g käuflichen Kaliumarsenits in 200 ccm Wasser als krystallinisches Pulver ausscheidet, welches unter dem Mikroskop die Form sehr zierlicher sechsseitiger Blättchen von der Zusammensetzung $2 KCl . 2 As_2O_3 . H_2O$ zeigt. Beim Vermischen einer 10 procentigen Lösung von Chlorkalium mit einer 50 procentigen Lösung

(1) Vgl. Ann. Chem. Suppl. 5, 175. — (2) Ber. 1885, 1441.

von Kaliumarsenit zu gleichen Volumen scheidet sich nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur dieselbe Verbindung in hexagonalen Blättchen aus. Auch die auf ähnliche Weise erhaltenen Verbindungen mit *Brom-* und *Jodkalium* zeigen die Form von hexagonalen Blättchen, resp. hexagonalen Säulen mit Endfläche. Die bisher beschriebenen Verbindungen sind nach Ihm als Gemenge zu betrachten.

W. Hempel (1) hat über das Verhalten der *verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs gegen Eisen* bei hoher Temperatur Versuche angestellt und nachgewiesen, dafs fester Kohlenstoff unterhalb der Rothgluth Eisen überhaupt nicht kohlt, dafs bei einer Temperatur von 1160° durch *Diamant*pulver eine Kohlung des Eisens stattfindet, dafs die Minimalkohlungstemperatur durch amorphe Kohle aber erst zwischen 1385 und 1420° liegt. Dieses verschiedene Verhalten des Diamants und des amorphen Kohlenstoffs findet eine schöne Analogie in dem verschiedenen Verhalten des weifsen und amorphen Phosphors gegen Lösungsmittel. Der weifse Phosphor ist löslich in Schwefelkohlenstoff, der amorphe nicht, der weifse Kohlenstoff des Diamants löst sich im Eisen bei 1160°, der amorphe nicht. Der amorphe Phosphor geht bei einer Erhitzung über seine Entstehungstemperatur in den weifsen über, der amorphe Kohlenstoff wird durch Erhitzen auf 1400 löslich in Eisen, er zeigt also die Eigenschaften des weifsen Kohlenstoffs.

A. Bartoli und G. Papasogli (2) haben nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von *unterchlorigs. Natrium* auf *Braunkohlen* und *künstliche Kohlen*, die 1 Proc. oder mehr Wasserstoff enthalten, vollständige Oxydation stattfindet, und dafs als Oxydationsproducte *Kohlensäure*, *Oxalsäure*, *Mellithsäure* und ein noch nicht näher bestimmter saurer Körper entstehen. Die Braunkohlen entwickelten aufserdem noch *Chloroform*, die Steinkohlen ein stark reizendes Gas. Die Hypothese, dafs der *Honigstein* bezw. die *Mellithsäure* infolge einer Oxydation der

(1) Ber. 1885, 998. — (2) Chem. Centr. 1885, 22; Ausz. aus L'Orosi 7. Mai 1884; Gazz. chim. ital. **15**, 446.

Kohle entstanden sei, ist somit durch diese Versuche hinlänglich gestützt.

A. Naumann und C. Pistor (1) haben, um die beim Ueberleiten von *Wasserdampf über glühende Kohlen* (Darstellung von *Wassergas*) stattfindenden Vorgänge genauer zu ermitteln, eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen die folgenden Fragen einer genaueren Prüfung unterzogen wurden. 1) Bei welcher unteren Grenztemperatur und unter welchen sonstigen Bedingungen erfolgt die *Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle* zu *Kohlenoxyd?* — 2) Wird *Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd* reducirt und bei welcher niedrigsten Temperatur? — 3) Findet zwischen *Kohlenoxyd und Wasserdampf* eine Wechselzersetzung statt und bei welcher niedrigsten Temperatur? — 4) Welches sind die Producte der Einwirkung von *Wasserdampf auf glühende Kohle*, und in welcher Abhängigkeit und sonstigen Umständen steht die Bildung derselben? — 5) Wie verhält sich eine Mischung von *Wasserdampf und Wasserstoff gegen Kohle* bei verschiedenen Temperaturen? — Bezüglich des 1. Punktes, *Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle zu Kohlenoxyd*, ergeben Ihre Versuche: Die untere Temperaturgrenze dieser Reduction liegt bei ungefähr 550°. Eine Steigerung der Temperatur bedingt zunächst eine rasche Zunahme der Umsetzung, bis die Mitteltemperatur gleich der Umsetzungstemperatur geworden ist. Andererseits hängt die Umsetzung von der Dauer der Berührung des Kohlenoxyds mit der glühenden Kohle ab, eine Verlängerung der glühenden Schicht bedingt daher unter sonst gleichen Umständen eine Zunahme der Umsetzung; aus demselben Grunde wird eine Vermehrung der Geschwindigkeit des Gasstromes eine Abnahme der Umsetzung bedingen. Der Verlauf der Reaction $CO_2 + C = 2CO$ wird im Wesentlichen durch die damit verknüpfte bedeutende *Wärme*bindung (— 39780 cal.) bedingt. Bei der ziemlich niedrig gelegenen Temperaturgrenze der beginnenden Umsetzung wirken hohe Temperaturen so überaus günstig durch

(1) Ber. 1885, 1647 bis 1657, 2724 bis 2727, 2894 bis 2897.

den höheren Wärmeinhalt der reagirenden Körper, welcher die Wärmeausgabe für die Umsetzung gröſstentheils zu decken vermag. Ferner wirkt die Kohle nicht allein als ein an der Umsetzung betheiligter Stoff, sondern wesentlich auch als Wärmezuleiter, dessen Wirksamkeit mit wachsender Schichtlänge zunimmt. Daher kann die Kohleschicht, wie gleichfalls Versuche ergaben, bis zu einem gewissen Grade theilweise zersetzt werden durch chemisch indifferente Körper, welche nur raschen Ersatz für die bei der Umsetzung verbrauchte Wärme leisten. Zur Beantwortung der 2. Frage wurde ein im Verhältniſs 1 : 3 dargestelltes Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes und zum Glühen erhitztes Glas- oder Porzellanrohr hindurch geleitet. Es stellte sich heraus, daſs Temperaturen bis zu 900° nicht ausreichen, um irgendwelche Reduction des Kohlendioxyds durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd zu bewerkstelligen. Diesem indifferenten Verhalten steht zur Seite die gröſsere *Verbrennungswärme* des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd (+ 68370 cal.) gegenüber derjenigen des Wasserstoffs zu gasförmigem Wasser (+ 57620 cal.). Dazu kommt noch, daſs das Kohlendioxyd für sich gegen Hitze äuſserst beständig ist, während das Umsetzungsproduct Wasser leichter wieder zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff. — Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen steht die von Traube (1) gemachte, nach welcher bei fortdauerndem Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff unter Volumverminderung Kohlenoxyd und Wasser entstehen soll, während umgekehrt der Inductionsfunken auf feuchtes Kohlenoxyd ohne Wirkung wäre, auch bei hoher Temperatur keine Zersetzung des Wassers durch Kohlenoxyd stattfinden soll. Wie Sie bei Ihren zur Beantwortung der 3. Frage unternommenen Versuchen gefunden haben, ist eine Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser bis zu ungefähr 560° nicht nachweisbar; bei ungefähr 600° waren 2 Proc., bei ungefähr 900° waren 8 Proc. und bei ungefähr 954° waren 10,5

(1) Dieser JB. S. 368.

Proc. des Kohlenoxyds in Dioxyd verwandelt. Alle Umstände, welche als der Umsetzung zwischen Wasserstoff und Kohlendioxyd entgegenstehend aufgeführt worden sind, begünstigen die Umsetzung zwischen Wasser und Kohlenoxyd. Die Umsetzung geht unter Wärmeentbindung vor sich, das Umsetzungsproduct Kohlensäure ist sehr beständig, während das Wasser leichter in Wasserstoff und Sauerstoff zerfällt.

Der von Ducretet construirte und von B. Cailletet empfohlene Apparat zur Bereitung *fester Kohlensäure* (1) findet sich jetzt auch in andern Journalen beschrieben (2).

Nach A. G. Bloxam (3) ist die Angabe von Göbel (4), dafs *Blei-* und *Silberchlorid* durch *Kohlenoxyd* unter Bildung von *Chlorkohlenoxyd* reducirt werden, unrichtig. Im trockenen Kohlenoxydstrom zur Rothgluth erhitzt, verlieren die beiden Chloride nichts an Gewicht. War das Kohlenoxyd feucht, so konnte beim Bleichlorid eine Gewichtsabnahme, gleichzeitig aber auch das Auftreten von Salzsäure constatirt werden.

Nach Arnold Eilsart (5) entwickelt sich, wenn *Kohlensäure mit Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer* geleitet wird, eine reichliche Menge von *Kohlenoxyd*. Schwefelkohlenstoff allein über glühendes Kupfer geleitet wird schon unterhalb Rothgluth unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Die Bildung des Kohlenoxyds erfolgt jedoch nicht durch die Einwirkung der Kohlensäure auf die abgeschiedene Kohle — als dieser Versuch ausgeführt wurde, konnte nur eine kleine Menge Kohlenoxyd erhalten werden —, sondern nur wenn beide Körper auf das glühende Kupfer einwirken, da die bei der Verbindung des Kupfers mit Schwefel freiwerdende Wärme nothwendig zur Zersetzung der Kohlensäure ist. Läfst man in ähnlicher Weise ein Gemenge von *Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxyd über erhitztes Kupfer* streichen, so wird noch unterhalb Rothgluth *Kohlensäure mit Kohlenoxyd* entwickelt.

(1) JB. f. 1884, 370. — (2) J. de Phys. **4**, 122 bis 124; Ber. (Ausz.) 1885, 259. — (3) Chem. News **52**, 183. — (4) J. pr. Chem. [1] **6**, 388; Gmelin-Kraut's Handb. 6. Aufl. **3**, 246. — (5) Chem. News **52**, 183.

Die Bildung des letzteren Gases kann man vermeiden, wenn man vorher sorgfältig alle Kohlensäure und allen Sauerstoff ausschliefst. Wendet man statt Kupfer Bimsstein an, so erfolgt die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf Schwefelkohlenstoff erst bei etwas höherer Temperatur aber immer noch unter der Rothglühhitze. Das gasförmige Product enthielt 40 Proc. CO_2, 0,4 Proc. CO, der Rest war Schwefeldioxyd und Schwefelkohlenstoffdampf. Er hat ferner noch eine ältere Angabe in Gmelin's Handbuch, dafs *Schwefeldioxyd auf Kohle* bei hoher Temperatur derart einwirke, dafs Kohlensäure entstehe und *Schwefel* sich abscheide, unter Anwendung einer sehr reinen Kohle geprüft und gefunden, dafs in der That, zwar langsam aber vollständig, die Einwirkung entsprechend der Gleichung: $C + SO_2 = CO_2 + S$ erfolge.

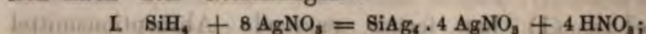
Derselbe (1) hat ferner passende Absorptionsmittel für *Schwefelkohlenstoffdampf* aufzufinden gesucht. *Kautschuk* wie auch gepulverter Stangen*schwefel* wirkten theilweise absorbirend. *Jod* absorbirte anfangs vollständig, nachdem aber 3 Liter Gas hindurchgegangen waren, ging auch Schwefelkohlenstoff hindurch. Bei Anwendung dieses Absorptionsmittels mufste dafür gesorgt werden, dafs das Jod zurückgehalten wurde, wozu sich festes Paraffin am besten eignete. *Kaliumtrijodid* mit Paraffinschutz reinigte 6 Liter Luft von Schwefelkohlenstoffdampf. Brom in Bromkalium liefs nur wenig Schwefelkohlenstoff hindurch; Leinsamenöl wirkt nur zum Theil absorbirend. Wandte man es jedoch in der Weise an, dafs man es in der Mefsröhre, in welcher das Gas gesammelt war, herunterfliefsen liefs, so wurde der ganze Schwefelkohlenstoffdampf fast augenblicklich absorbirt, ohne dafs Kohlensäure gelöst wurde.

Nach Lester Reed (2) erhält man, wenn *Borsäure mit kohlens. Kalk* mindestens im Verhältnifs 1 : 30 und etwas Wasser zu einem Teig angemacht wird, nach einigen Tagen eine sehr harte *cement*artige Masse. Fremde Substanzen, wie Quecksilber-

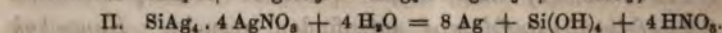
(1) Chem. News **52**, 184. — (2) Chem. News **51**, 63.

jodid, Ultramarin, Bleichromat, verhindern das Hartwerden schon in sehr kleiner Quantität.

G. Buchner (1) hat im Anschluſs an die Untersuchungen von Poleck und Thümmel (2) die Reaction des *Siliciumwasserstoffs* mit *concentrirter Silberlösung* untersucht. Die Wirkung dieses Gases, welches aus siliciumhaltigem Aluminium entwickelt wurde, auf ein mit Silbernitrat benetztes Filtrirpapier giebt sich durch eine charakteristische Braunfärbung des Tropfens zu erkennen. Die Färbung erscheint zunächst an der Peripherie. Mit Wasser befeuchtet wird der Fleck dunkler, gleichzeitig röthet er blaues Lackmuspapier. Er ist der Ansicht, daſs die Reaction in gleichem Sinne verläuft, wie bei den von Poleck und Thümmel (2) untersuchten Wasserstoffverbindungen, nämlich nach den Gleichungen :



I. $SiH_4 + 8\,AgNO_3 = SiAg_4 . 4\,AgNO_3 + 4\,HNO_3$;



II. $SiAg_4 . 4\,AgNO_3 + 4\,H_2O = 8\,Ag + Si(OH)_4 + 4\,HNO_3$.

Er ist ferner der Ansicht, daſs wie aus siliciumhaltigem Aluminium, so auch aus siliciumhaltigem Zink und Eisen ein siliciumwasserstoffhaltiger Wasserstoff entwickelt werde, und daſs daher die durch das Gas bewirkte Schwarzfärbung des Silberpapiers nicht immer durch den Schwefel- oder Arsen-, sondern auch durch den Siliciumgehalt bedingt sei.

Metalle.

H. Girard (1) hat das Verhalten des *Ammoniaks* gegen *Kalisalze* näher untersucht. Während die meisten Kaliumsalze in einer Ammoniaklösung weniger löslich sind als in reinem Wasser, verhalten sich *Kaliumcarbonat* und *Kaliumsulfat* auf ganz eigenthümliche Weise. Sättigt man eine sehr concentrirte Kaliumcarbonatlösung mit Ammoniak, so bilden sich Tropfen

(1) Ber. 1885, Ref. 317; Ausz. aus der Chemikerzeit. 9, 484. — (2) JB. f. 1883, 422. — (3) Bull. soc. chim. [2] 43, 552.

einer Flüssigkeit, welche sich am oberen Theil ansammeln. Sie besteht hauptsächlich aus Ammoniak, während die untere Schicht beinahe sämmtliches Kaliumcarbonat einschliefst. Setzt man zu trockenem Kaliumcarbonat eine wässerige Lösung von Ammoniak, so bilden sich gleichfalls zwei Schichten, während etwas Ammoniak sich entwickelt. Bringt man gesättigte kalte Lösungen von Kaliumcarbonat und Ammoniak zusammen, so erhält man nicht minder zwei nicht mit einander mischbare Schichten, welche aber auf Zusatz von Wasser allmählich in eine homogene Flüssigkeit übergehen. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren beobachtet man in analoger Art mit der Zunahme der Temperatur eine Abnahme und schliefsliches Verschwinden der einen Schicht. Beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit aufs Neue in zwei Schichten und zwar findet diese Trennung für ein bestimmtes Gemisch bei einer constanten Temperatur statt. Von allen Kaliumsalzen ist das Kaliumsulfat am unlöslichsten in Ammoniak. Setzt man zu gesättigter Ammoniaklösung einige Tropfen Kaliumsulfat, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich erst in einem grofsen Ueberschufs Ammoniak auflöst. Folgende Tabelle giebt die *Löslichkeit des Kaliumsulfats in Ammoniakwasser* verschiedener Concentration :

Ammoniak in 100 ccm Wasser	Gewicht des Kaliumsulfats in 100 ccm
0 g	10,804 g
6,08 „	4,100 „
15,37 „	0,828 „
24,69 „	0,140 „
31,02 „	0,042 „

Diese geringe Löslichkeit des Kaliumsulfats läfst sich vielleicht zum analytischen *Nachweis des Kaliums* verwenden. Das Ammoniaksulfat ist sehr leicht löslich, auch in concentritem Ammoniak, das Natriumsulfat wenig, aber immer noch viel mehr als das Kaliumsulfat.

G. Wyrouboff (1) gelang es, die bisher nur in seiden-

(1) Zeitschr. Kryst. **11**, 200; Ausz. aus Bull. soc. min. 1884, **7**, 5.

glänzenden faserigen Aggregaten beobachtete zweite weniger beständige Modification des *sauren schwefels. Kaliums* SO_4KH, welche wahrscheinlich in dem natürlich vorkommenden *Misenit* vorliegt, in meſsbaren Krystallen durch langsame Verdunstung der Lösung ohne Säureüberschuſs zu erhalten. Die Krystalle sind monosymmetrisch : a : b : c = 0,6889 : 1 : 2,2210, $\beta = 77^0,55'$; sie bilden Nadeln nach 0P abgeplattet und seitlich von $\infty P \infty$ begrenzt, am Ende erscheinen ∞P, $\infty P2$, $- P\infty$, $^4/_3 P\infty$.

Nach A. Ben Saude (1) erhält man doppeltbrechende *Kochsalzkrystalle*, wenn man die Krystallisation durch Temperaturänderung beschleunigt, oder wenn man der Lösung eine gelatinöse Substanz zusetzt, oder indem man die Löslichkeit durch Zusatz von Alkohol vermindert, d. h. wenn man diejenigen Verhältnisse hervorbringt, welche Unregelmäſsigkeiten der inneren Structur der entstehenden Krystalle bewirken. Die am stärksten doppeltbrechenden Krystalle von *Chlornatrium* und *Chlorkalium*, welches sich ebenso verhält wie jenes, sind weit weniger klar als die einfachbrechenden. Die Trübung rührt von zahlreichen Flüssigkeitseinschlüssen her. Eine Mischung von Chlornatrium und Chlorkalium gab auch Krystalle mit, wenn auch schwächerer, Doppelbrechung, und diese Krystalle waren ganz frei von Einschlüssen.

A. Damoiseau (2) empfahl zur Darstellung von *Natriummonosulfid* folgendes Verfahren. Von 100 Thln. Aetznatron in einer Lösung von 45° Bé nimmt man 45 Thle. und verdünnt dieselben mit 2 Volum Wasser. Dann leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff ein, wobei man die Flüssigkeit sich erhitzen läſst, wodurch die Absorption des Gases begünstigt und die Bildung von Krystallen des in Natronlauge schwer löslichen *Hydrats* $NaSH . 3H_2O$ verhütet wird. Ist die Sättigung vollendet, so setzt man die zurückbehaltenen 55 Thle. der Lauge hinzu und schüttelt energisch.

(1) Zeitschr. Kryst. **10**, 642; Ausz. aus Bull. soc. min. **6**, 260. — (2) Chem. Centr. 1885, 36; Ausz. aus J. Pharm. Chim. [5] **10**, 351.

Beim Abkühlen krystallisirt die Flüssigkeit und man erhält fast die dem angewendeten Natron äquivalente Menge krystallisirtes Monosulfid mit 10 Mol. H_2O.

G. Wyrouboff (1) hat die Krystallform des *überchlors. Lithiums* $ClO_4Li . 3 H_2O$ bestimmt. Hexagonal: a : c = 1 : 0,7126; Combinationen ∞P, ∞P2, P; spaltbar nach ∞P2. Doppelbrechung negativ, sehr stark.

W. Spring (2) hat constatirt, dafs eine Mischung von *Baryumsulfat und Natriumcarbonat* unter starkem *Druck* ähnlich wie beim Schmelzen, nur weniger vollständig, auf einander einwirken. Läfst man einen Druck von etwa 6000 atm nur einige Augenblicke auf ein inniges Gemenge von 1 Thl. Baryumsulfat und 3 Thln. Natriumcarbonat wirken, so wird ca. 1 Proc. des Baryumsulfats in Carbonat verwandelt. Wird der durch Zusammenpressen erhaltene Cylinder gepulvert und aufs Neue zusammengeprefst, so ist die Menge des Baryumcarbonats nach 3 Pressungen auf 4,78, nach 6 Pressungen auf 9 Proc. gestiegen. Ueberläfst man die durch eine, drei oder sechs Pressungen erhaltenen Cylinder sich selbst während einer längeren Zeit, so läfst sich constatiren, dafs die chemische Wirkung nicht aufhört mit dem Druck, sondern noch etwa 14 Tage fortschreitet. Erhitzt man die durch Compression erhaltenen Cylinder auf 120°, so ist der Betrag an Baryumcarbonat ein geringerer als wenn nicht erhitzt wird. Die *Wärme* übt daher eine dem Druck entgegengesetzte Wirkung aus.

J. Bewad (3) hat über den Verlauf der Bildung von *kohlens. alkalischen Erden* Untersuchungen angestellt. Zu 40 ccm einer Lösung von *Calium-*, *Strontium-* oder *Baryumchlorid* wurde soviel einer Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung gegossen, dafs in allen Fällen 78,5 ccm des Gemisches erhalten wurden, welches dann immer auf eine und dieselbe Art geschüttelt, sofort oder nach 30 oder 60 Minuten,

(1) Zeitschr. Kryst. **10**, 626. — (2) Bull. soc. chim. [2] **44**, 166; Belg. Acad. Bull. [3] **10**, 204. — (2) Ber. 1885, Ref. 208; Ausz. aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1885, 1, 89 bis 96.

oder endlich nach 24 Stunden filtrirt und mit ein und derselben Menge Wasser gewaschen wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in titrirter Salpetersäure gelöst und der Ueberschuſs der letzteren mit Natron zurücktitrirt. Die Mengen der kohlens. Alkalien und der Chloride der alkalischen Erden wurden in äquivalenten Verhältnissen 1 Mol. auf 1 Mol., oder 2 : 1, oder 3 : 1, oder endlich 4 : 1 genommen. Aus den erhaltenen Resultaten ist zu ersehen, daſs aus der Chlorcalciumlösung schon im ersten Moment der gröſste Theil des Calciumcarbonats gefällt wird und daſs weiterhin die Bildung desselben immer langsamer vor sich geht und zwar desto langsamer, je länger der Versuch dauert und je näher man der Grenze der Fällbarkeit kommt. Eine vollständige Ausfällung findet aber bei Anwendung gleicher molekularer Mengen von Calciumchlorid und kohlens. Alkali niemals statt; bei Einwirkung von *Lithiumcarbonat* nicht einmal beim Verhältniſs 1 : 2. Ueberhaupt ist die Fällung desto vollständiger und erreicht ihr Ende in um so kürzerer Zeit, je concentrirter die Lösung des Fällungsmittels ist. Bei gleicher Concentration ist sie vollständiger und schneller, wenn mit *Natriumcarbonat*, als wenn mit Lithiumcarbonat gefällt wird; am vollständigsten und schnellsten ist sie beim *Kaliumcarbonat*. Dieselbe Regelmäſsigkeit tritt auch bei der Bildung des Strontium- und Baryumcarbonats ein, nur mit dem Unterschied, daſs die Fällung des Strontiumcarbonats in kürzerer Zeit die Grenze erreicht und schneller verläuft als beim Calciumcarbonat und daſs dieſs am ehesten und schnellsten beim Baryumcarbonat eintritt. Eine vollständige Fällung wird aber auch hier bei Anwendung molekularer Mengen nicht erreicht. Um dieselbe schon im ersten Moment zu bewirken, muſs das Verhältniſs des Kaliumcarbonats zum Strontiumchlorid wie 4 : 1 und das zum Baryumchlorid wie 2 : 1 sein. Ueberhaupt entsteht bei gleicher Concentration der Lösungen und in gleichen Zeiten eine desto gröſsere Menge des sich ausscheidenden Niederschlags, je gröſser das Molekulargewicht des Fällungsmittels und das des zu fällenden Salzes ist.

A. Becker (1) hat Versuche über die Schmelzbarkeit des *kohlens. Calciums* angestellt. Er benutzte lange, innen glasirte Porzellanröhren, deren Enden weit aus dem Ofen hervorragten und durch Kautschukpfropfen sicher verschlossen werden konnten. Das Calciumcarbonat wurde, um sein Zusammenschmelzen mit dem Porzellan zu verhindern, in durch Zusammenrollen von Platinblech hergestellte Platinröhren gebracht, deren Enden durch Umbiegen des Platins verschlossen waren. Die Versuche wurden mit *Kreide, Aragonit, Calcit* und gefälltem Calciumcarbonat angestellt. Stets trat ein geringer Gewichtsverlust ein, so dafs die Kausticirung des Carbonats nur theilweise vermieden worden war. Die in den Platincylindern enthaltenen Massen zeigten nach beendigtem Versuch öfters einen genauen Abdruck der am Ende des Cylinders durch das Zusammenbiegen des Platins entstandenen Falten. Aber in keinem Falle war das Carbonat geschmolzen gewesen, denn sonst hätte es durch die Fugen des Platins herausdringen müssen. Bei allen gelungenen Versuchen wurde eine Umwandlung des Carbonats beobachtet; aus den Carbonaten in Pulverform bildete sich Marmor, aus dem Arragonit und dem künstlich gefällten Calciumcarbonat gröfsere Kalkspathe. Aus diesen Versuchen glaubt Er schliefsen zu dürfen, dafs, wenn auch eine Schmelzung des kohlens. Kalks unter starkem Druck bei hoher Temperatur nicht absolut ausgeschlossen erscheine, es bisher doch niemals gelungen sei, denselben zu verflüssigen und dafs vielmehr die Schmelzung mit der Umwandlung, welche der kohlens. Kalk (nach den Versuchen von Becker übrigens schon bei mäfsiger Hitze) erleidet, verwechselt worden sei.

R. Engel (2) hat in Folge der Versuche von Caro (3) über die *Löslichkeit des kohlens. Calciums* in Wasser, welche sich nicht mit dem Schlösing'schen (4) Gesetz in Einklang

(1) Rep. analyt. Chem. 1885, 357; Ausz. aus mineral. und petrograph. Mitth. N. F. 7, 122. — (2) Compt. rend. 101, 949. — (3) Inaugural-Dissertation. Jena 1873. — (4) JB. f. 1872, 26.

bringen liefsen, die Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser und *Kohlensäure* von verschiedener Pressung bestimmt, mit folgenden Resultaten :

	Löslichkeit	
Atmosphären	gefunden	berechnet
1	1079	1085
2	1403	1411
4	1820	1834
6	2109	2139.

Die Angaben von Caro sind danach ungenau. Die Löslichkeit des Calciumcarbonats folgt annähernd dem Schlösingschen Gesetz auch bei höheren Drucken. In gleicher Weise hat sich dieses Gesetz auch für das *kohlensaure Baryum* bewahrheitet.

V. H. Veley (1) hat einige *Schwefelverbindungen des Calciums* näher untersucht. Durch Erhitzen von reinem *Calciumhydroxyd* im Schwefelwasserstoffstrom erhält man *Calciummonosulfid* CaS als weifses Pulver, das an der Luft nach Schwefelwasserstoff riecht und im feuchten Zustande wahrscheinlich in Folge der Bildung von Oxydationsproducten eine hellgelbe Farbe annimmt. Vollkommen trockenes *Calciumoxyd* wird von vollständig trockenem Schwefelwasserstoff nicht verändert. Sowie aber eine Spur Wasser zugegen ist, kann die Reaction bis zu Ende geführt werden. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Calciumhydroxyd in wässeriger Lösung entsteht als Endproduct *Calciumhydrosulfid* $Ca(SH)_2$. *Calciumhydroxyhydrosulfid* Ca(OH, SH) absorbirt Schwefelkohlenstoff und giebt damit ein basisches *Thiocarbonat*, welches entwender in rothen leicht zerfliefslichen und an der Luft sich zersetzenden Nadeln von der Zusammensetzung $Ca(OH) . 2CaCS_3 . 7H_2O$ oder in gelben Krystallen $2Ca(OH) . CaCS_3 . 10H_2O$ (2) erhalten werden kann. Dieselbe Verbindung erhält man auch mit Calciumsulfid oder -hydrosulfid bei Gegenwart von Wasser. Da aber das Calciumsulfid im trockenen Zustande den Schwefelkohlenstoff nicht absorbirt, das Calciumhydrosulfid sich ferner

(1) Chem. Soc. J. 47, 478. — (2) Vgl. Walker, JB. f. 1874, 235; Sestini, JB. f. 1871, 262.

beim Einleiten von Schwefelkohlenstoffdampf zunächst in Calciumhydroxyhydrosulfid umwandelt, so scheint diese letztere Verbindung diejenige zu sein, welche als der eigentliche den *Schwefelkohlenstoff* absorbirende Körper in dem Gaskalk oder anderen mit Schwefelwasserstoff behandeltem Kalkgemischen betrachtet werden muſs.

R. Engel (1) hat ein *wasserfreies Magnesiumcarbonat* dargestellt, welches in seinen Eigenschaften von dem natürlich vorkommenden und dem von Senarmont (2) künstlich dargestellten wesentlich abweicht. Während die beiden letzteren sich nicht mehr mit Wasser verbinden, von schwachen Säuren in der Kälte kaum angegriffen werden und beim Erhitzen mit Wasser keine Kohlensäure verlieren, wie dieſs die wasserhaltigen krystallisirten Magnesiumcarbonate ausnahmslos thun, hat das von Ihm durch vorsichtiges Erhitzen des Doppelsalzes $MgCO_3 . KHCO_3 . 4 H_2O$ (3) gegen 150 bis 200° (wobei ohne zu schmelzen das Krystallwasser und die Kohlensäure des Dicarbonats entweichen) erhaltene krystallisirte Magnesiumcarbonat ganz andere Eigenschaften. Es zeigt unter dem Mikroskop noch die ursprüngliche Form des Doppelsalzes, verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung in einigen Stunden zu dem krystallisirten Carbonat $MgCO_3 . 5 H_2O$, wenn die Temperatur unter 16°, oder zu dem Carbonat $MgCO_3 . 3 H_2O$, wenn die Temperatur über 16° liegt; es nimmt selbst Feuchtigkeit aus der Luft auf. Rührt man es mit Wasser zu einem Brei an, so wird nach kurzer Zeit die ganze Masse fest. Es verliert auch Kohlensäure beim Erhitzen mit Wasser wie die wasserhaltigen Carbonate, löst sich ferner viel leichter in Wasser als diese, und aus der Lösung scheiden sich bald Krystalle derselben ab.

Derselbe (4) hat über die Bildung der *basischen Carbonate des Magnesiums* Untersuchungen angestellt. Nach Berzelius findet die Bildung des basischen Carbonats in

(1) Compt. rend. **101**, 814; Bull. soc. chim. [2] **44**, 355. — (2) JB. f. 1849, 225. — (3) Dieser JB. S. 470. — (4) Compt. rend. **100**, 911.

Folge der Zersetzung des neutralen Salzes durch Wasser statt. Diese Interpretation ist jedoch unrichtig, denn das neutrale Carbonat löst sich einfach im Wasser ohne sich zu zersetzen. Besser entspricht die Erklärung von Joulin (1), nach welcher die Entstehung des basischen Salzes dem Einfluſs der neutralen Alkalicarbonate zuzuschreiben ist, welche sich in saure Carbonate umwandeln und dadurch Magnesia frei werden lassen. Doch auch diese Erklärung ist ungenügend, denn 1) verhält sich das basische Magnesiumcarbonat nicht wie eine Mischung von Magnesiumhydroxyd mit Magnesiumcarbonat; 2) reicht die Menge des Alkalicarbonats, welche in der Mutterlauge nach der Fällung vorhanden ist, nicht hin, um die zur Bildung des basischen Magnesiumcarbonats nothwendige Menge Kohlensäure zu binden; 3) müſste man, wenn man einen genügenden Ueberschuſs von Alkalicarbonat anwendet, wie bei den Silber- und Mangancarbonaten, schlieſslich beim reinen Hydroxyd anlangen, was nicht der Fall ist; 4) zeigt der directe Versuch, daſs sich das neutrale Carbonat $MgCO_3 . 3H_2O$ auch bei Gegenwart von überschüssigem Alkalicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht in basisches Carbonat umwandeln läſst. Fällt man ein Magnesiumsalz mit neutralem Alkalicarbonat, so constatirt man am Ende von einer oder zwei Stunden, daſs der anfangs amorphe Niederschlag sich umwandelt : unterhalb 16° in Tafeln des Carbonats $MgCO_3 . 5H_2O$, zwischen 16 und 22° in ein Gemenge der Tafeln von $MgCO_3 . 5H_2O$ und der Nadeln $MgCO_3 . 3H_2O$, und oberhalb 22° ausschlieſslich in die Nadeln des neutralen Carbonats $MgCO_3 . 3H_2O$. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, daſs der zuerst gebildete Körper entweder ein neutrales Carbonat ist, oder daſs das basische Carbonat im Stande ist, sich der überschüssigen Kohlensäure der sauren Carbonate der Alkalimetalle oder des Magnesiums zu bemächtigen. Der directe Versuch zeigt weiter, daſs das beim Kochen erhaltene basische Magnesiumcarbonat bei Gegenwart dieser sauren Carbonate nicht oder

(1) JB. f. 1873, 48, 112.

nur sehr langsam in neutrales Carbonat sich umzuwandeln vermag. Daraus folgt, daſs entweder die Alkalicarbonate neutrales Magnesiumcarbonat fällen, oder daſs das in der Kälte entstandene basische Carbonat in seinen Eigenschaften von dem in der Hitze entstandenen abweicht. Die rasche Umwandlung des durch Fällen erhaltenen amorphen Carbonats in das krystallisirte neutrale Carbonat, seine voraussichtliche Zersetzung durch das Wasser gestatten keine directe Analyse dieser Verbindung. Er hat deshalb die Zusammensetzung dieses Niederschlages auf indirectem Wege ermittelt, indem Er gleiche Moleküle Magnesiumchlorid und Alkalicarbonat zusammenbrachte und durch Abpressen den Niederschlag von der Flüssigkeit trennte. In letzterer wurde die Summe der Alkalien, der Kohlensäure, des Chlors und der Magnesia, in dem feuchten Niederschlag das Chlor und die Magnesia bestimmt. Auf diese Weise konnte Er die Menge des trockenen Carbonats berechnen und ermitteln, daſs dieses, aus concentrirter Lösung gefällt, der Zusammensetzung $MgCO_3 . 2H_2O$ entsprach. Ein weiterer Beweis für die Bildung eines neutralen Carbonats unter diesen Bedingungen ist durch die Thatsache gegeben, daſs, wenn man die Flüssigkeit von dem Niederschlag trennt, der letztere sich dennoch fast vollständig in das krystallisirte neutrale Carbonat umwandelt. Dieses amorphe Carbonat $MgCO_3 . 2H_2O$ zersetzt sich durch Wasser, so daſs der in concentrirter Lösung entstandene Niederschlag, wenn er in viel Wasser suspendirt wird, sich nicht mehr in das krystallisirte Carbonat umzuwandeln vermag. Die Bildung des basischen Carbonats ist daher eine Folge der Zersetzung eines besonderen *Carbonats* $MgCO_3 . 2H_2O$. Das in der Kälte bei Gegenwart von viel Wasser entstandene *basische Carbonat* hat die Zusammensetzung $5MgO . 4CO_2 . 11H_2O$ oder $4MgCO_3 . Mg(OH)_2 . 10H_2O$ und weicht daher darin, wie auch in seinen Eigenschaften, wesentlich von dem in der Hitze erhaltenen basischen Carbonat ab. Es löst sich in beträchtlicher Menge in einer Lösung des Magnesiumdicarbonats auf und wandelt sich, wenn letzteres im Ueberschuſs ist, rasch und

vollständig in das krystallisirte neutrale Carbonat um. Es absorbirt sogar langsam die Kohlensäure der Luft, um sich damit zu sättigen. Diese Eigenschaften lassen es auch gut verstehen, warum die Bildung des basischen Carbonats bei niederer Temperatur begrenzt ist, indem das bei der Zersetzung des neutralen Carbonats $MgCO_3 . 2H_2O$ entstandene Magnesiumdicarbonat sich mit dem zugleich gebildeten basischen Carbonat wieder zu verbinden sucht, so daſs zwei entgegengesetzte Reactionen vorhanden sind, welche bei einer gegebenen Temperatur einen Gleichgewichtszustand hervorrufen.

Derselbe (1) hat die *Löslichkeit des Magnesiumcarbonats* durch Kohlensäure wiederholt genauer untersucht, da über dieselbe verschiedene Angaben existiren. Nach den von Schlösing (2) bei den Carbonaten des Kalks und des Baryts gefundenen Resultaten besteht zwischen den Werthen des gelösten Carbonats und des Drucks der Kohlensäure folgende einfache Relation : $x^m = ky$, wo x die Tension, y das Dicarbonat, m und k durch die Versuche zu bestimmende Constanten bedeuten. Aus Seinen (3) früher mitgetheilten Versuchen ergiebt sich $m = 0,362$, $k = 0,0398$ und legt man bei der Bestimmung von y für einen gegebenen Werth von x die Formel $m \log x = \log k + \log y$ zu Grunde, so ergiebt sich eine sehr gute Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den von Ihm (3) gefundenen. Während Er findet, daſs 1 Liter Wasser bei Gegenwart von Kohlensäure unter 760 mm 25,79 Magnesiumcarbonat ($MgCO_3$) löst, fand Merkel (4) nur 1,31, d. h. 20 mal weniger, Bekcurts (5) 8,39, d. h. 3 mal weniger; nur die von Bineau (6) für einen ähnlichen Druck gemachte Löslichkeitsangabe (23,5 für 1 Liter Wasser) nähert sich Seinem Resultat. Die Ursache dieser Widersprüche findet dadurch ihre Erklärung, daſs alle Experimentatoren sich des *basischen Carbonats* des Magnesiums bedient haben. Dieser Körper ist aber eine wirk-

(1) Compt. rend. **100**, 352. — (2) JB. f. 1872, 26. — (3) JB. f. 1881, 214. — (4) Jahresber. der Technologie f. 1867, 213. — (5) JB. f. 1881, 312. — (6) JB. f. 1867, 213.

liche Verbindung und nicht ein einfaches Gemenge, und verhält sich bei Gegenwart von Kohlensäure ganz anders als das neutrale Carbonat mit 3 Mol. Wasser. Die unten angeführten Versuche geben eine Vorstellung von der Geschwindigkeit der Umwandlung der Magnesia in neutrales Carbonat und der nothwendigen Zeit, um die Grenze der Löslichkeit des Magnesiumdicarbonats zu erreichen, sei es, daſs man mit Magnesia, oder neutralem Carbonat, oder basischem Carbonat operirt. Diese Versuche sind unter gleichen Bedingungen der Temperatur, des Umschüttelns und des Drucks angestellt worden. Die Zahlenwerthe repräsentiren die Menge der Normalschwefelsäure, welche am Ende einer Zeit T zur Neutralisation von 10 ccm der filtrirten Flüssigkeit nöthig sind :

Zeit in Stunden	Magnesia	neutr. Carbonat $MgCO_3 . 3 H_2O$	basisches Carbonat
$0^h 15'$	3,5	4,3	1,25
$0^h 30'$	5,8	5,6	2
$0^h 45'$	6,3	6,25	2,25
1^h	6,4	6,4	2,50
$1^h 30'$	6,4	6,4	3,75
4^h			4,3
6^h			4,8
9^h			5,0.

Während man somit mit Magnesia und neutralem Carbonat die Grenze der Löslichkeit in einer Stunde erreicht, ist bei dem *basischen Carbonat* ein viel längerer Zeitraum nöthig. Da nun Beckurts (1) die Kohlensäure nur 18 Minuten einwirken lieſs, so erklärt sich die von Ihm gefundene viel zu kleine Löslichkeit, wie denn überhaupt die lange Dauer der Versuche, welche bei dem basischen Magnesiumcarbonat nöthig ist, für die Genauigkeit der Resultate nicht günstig ist. Die der Löslichkeit am nächsten kommenden Werthe wird man mit dem neutralen Magnesiumcarbonat erhalten, weshalb nur dieses zu den Löslichkeitsbestimmungen zu verwenden ist.

Derselbe (2) hat auch die Löslichkeit des *Magnesium-*

(1) JB. f. 1881, 312. — (2) Compt. rend. **100**, 444.

carbonats in Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. 1 Liter Wasser löst bei dem Druck einer Atmosphäre unter der Form des Dicarbonats :

bei 3,5° 35,6 g $MgCO_3$; bei 12° 26,5 g $MgCO_3$; bei 18° 22,1 g $MgCO_3$.
„ 30° 15,8 g „ „ 40° 11,8 g „ „ 50° 9,5 g „

Nach Demselben (1) kann das *Kaliumdicarbonat* die Kohlensäure in einer Lösung des *Magnesiumdicarbonats* unter Bildung einer *Verbindung* $MgCO_3 . KHCO_3 . 4 H_2O$ ersetzen. Er hat nun die Bedingungen des Gleichgewichts ermittelt, welche bei der Wirkung des einen dieser Dicarbonate auf das andere resultiren : 1) wenn der Druck der Kohlensäure, welche das Magnesiumdicarbonat in Lösung hält, geändert wird, 2) wenn man bei demselben Druck die Menge des einen der reagirenden Carbonate vermehrt. Die aus mehr als 100 Einzelbeobachtungen abgeleiteten Resultate sind die folgenden. Die Zersetzung des gebildeten, in Wasser suspendirten Doppelsalzes vermehrt sich bei einer gegebenen Temperatur mit dem Druck der Kohlensäure. Wendet man 1 Mol. $MgCO_3$ in der Form des Dicarbonats und 1 Mol. $KHCO_3$ an, so gebraucht man bei 1 atm und 16° 6,25 ccm titrirter Schwefelsäure zur Neutralisation von 10 ccm der Lösung; bei 2 atm 7,1; bei 4 atm 7,95 und bei 6 atm 8,3 ccm titrirter Schwefelsäure. Behandelt man 1 Mol. $MgCO_3$ in Kohlensäure gelöst mit 1 Mol. Kaliumdicarbonat derart, daſs die Summe der gelösten Carbonate mehr als 6,25 ccm Schwefelsäure zur Neutralisation verlangt, so entwickelt sich Kohlensäure und das Doppelsalz scheidet sich aus, bis wieder der Grenzwerth 6,25 erreicht ist. Verhindert man in dem vorhergehenden Falle das Entweichen der Kohlensäure, so steigt der Druck auf 2, 3, 4 atm, je nach dem ursprünglichen Gehalt der Lösungen, und nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes ist der alkalimetrische Titer der filtrirten Lösung derselbe, welchen man erhält, wenn man das Doppelsalz in Wasser von derselben Temperatur und bei Gegenwart von Kohlensäure von demselben

(1) Compt. rend. **100**, 1224; Bull. soc. chim. [2] **44**, 358.

Drucke zersetzt. Läfst man die Mengenverhältnisse der beiden Carbonate variiren, so erhält man die folgenden Resultate :

$KHCO_3$	$MgCO_3$ gefunden	$MgCO_3$ berechnet
1,53	5,12	5,13
2,11	4,26	4,20
2,775	3,25	3,33
3,6	2,4	2,5
4,63	1,77	1,75
5,85	1,2	1,15
6,35	1,00	0,97.

Die erste Spalte enthält die Menge Normalschwefelsäure, welche zur Neutralisation des Kaliumdicarbonats in 10 ccm Lösung nöthig ist. Die Zahlen geben die Anzahl der Moleküle des in Lösung befindlichen Kaliumdicarbonats an. Die zweite Spalte bezeichnet in ähnlicher Weise die zum Neutralisiren des in Lösung befindlichen Magnesiumcarbonats nöthige Menge Schwefelsäure; sie sind aus den Bestimmungen des Magnesiums als Pyrophosphat abgeleitet. Die dritte Spalte giebt endlich die Zahlenwerthe, welche sich aus der diesen Vorgang repräsentirenden Formel $y = \sqrt{2^{\alpha - x}}$ berechnen lassen. x bedeutet die zum Neutralisiren des Kaliumdicarbonats, y die zum Neutralisiren des Magnesiumcarbonats nothwendige Menge Schwefelsäure, α eine Constante = 6,25, welche genau dem Zersetzungscoëfficienten des Doppelsalzes bei 16° entspricht.

In ähnlicher Weise wurden von Ihm (1) auch die Bedingungen studirt, unter denen das *neutrale Magnesiumcarbonat* sich mit *Kaliumdicarbonat* verbindet. Danach nimmt bei gleichbleibender Zusammensetzung der Kaliumdicarbonatlösung die Geschwindigkeit der Reaction ab, wenn die Temperatur steigt. Bei gleicher Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaction zu mit dem Anfangsgehalt der Kaliumdicarbonatlösung. Die Verbindung des Magnesiumcarbonats mit dem Kaliumdicarbonat ist begrenzt. Die Grenze der Verbindung,

(1) Compt. rend. **101**, 749; Bull. soc. chim. [2] **44**, 357.

gemessen an dem Gehalt der bei überschüssigem Magnesiumcarbonat restirenden Kaliumdicarbonatlösung, nimmt mit der Temperatur zu. Die Aenderungen dieses von der Temperatur abhängigen Grenzwerthes werden durch die Formel $y = m + nx + px^2$ ausgedrückt, worin y die Anzahl von ccm titrirter Schwefelsäure, welche zum Neutralisiren der in Lösung bleibenden Gesammtcarbonate erforderlich ist, x die Temperatur, m, n und p Coëfficienten bedeuten, welche von Ihm zu m = 2,5236, n = 0,00517, p = 0,003106 bestimmt worden sind. Das Product der Verbindung des neutralen Magnesiumcarbonats mit Kaliumdicarbonat $MgCO_3 . KHCO_3 . 4 H_2O$ zersetzt sich durch Wasser. Die Grenze der Zersetzung dieses Doppelsalzes fällt jedoch nicht mit der Grenze seiner Verbindung zusammen, wie etwa gedacht werden könnte, sondern bleibt immer unterhalb dieser, und um einen für alle Temperaturen fast gleichen Werth, wie dieſs aus der folgenden Tabelle hervorgeht :

Temperatur	Zersetzung		Verbindung	
	Grenze	Zeitdauer des Versuchs	Grenze	Zeitdauer des Versuchs
14°	2,7	48h	3,25	100h
30°	4,95	3h	5,45	2h
40°	7,27	2h	7,7	1h.

Diese Thatsache ist Gegenstand wiederholter Beobachtungen gewesen und auf die verschiedenste Weise bestätigt worden.

A. de Schulten (1) hat durch Erhitzen von kohlens. Magnesia in überschüssiger Phosphorsäurelösung auf 225° ein neues krystallisirtes *Magnesiumphosphat* $HMgPO_4 . H_2O$ dargestellt. Es sind mikroskopische Krystalle vom spec. Gewicht 2,326 bei 15°, leicht löslich in verdünnten Säuren. Es unterscheidet sich von dem gleich zusammengesetzten, von Schwarzenberg (2) dargestellten Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7 . 3 H_2O$, daſs dieses sein Wasser schon bei 100° verliert, während das von Ihm dargestellte Orthophosphat bei 100° noch keine Veränderung erleidet. Wendet man statt Phosphorsäure Arsensäure an, so

(1) Compt. rend. **100**, 263. — (2) JB. f. 1847 und 1848, 348.

erhält man kleine prismatische Krystalle eines *Magnesiumarseniats* $2 HMgAsO_4 . H_2O$, vom spec. Gewicht 3,155 bei 15°. Es ist bemerkenswerth, daſs viele Arseniate eine analoge Zusammensetzung besitzen, nämlich auf 2 Mol. des wasserfreien Salzes 1 Mol. Krystallwasser enthalten; wie denn auch das krystallisirte *Hydrat* der *Arsensäure* nach $2 H_3AsO_4 . H_2O$ zusammengesetzt ist. Die krystallographische Untersuchung ergab, daſs die anscheinend orthorhombischen Krystalle durch Vereinigung von vier monoklinen Krystallen entstanden sind.

Nach A. Gawalovski (1) erhält man beim Auflösen von gefälltem Ammoniummagnesiumphosphat in Essigsäure, wobei das erstere vorwaltend bleibt, ein krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $5 MgO . (NH_4)_2O . 2 P_2O_5 . 24 H_2O$. Dieses *krystallisirte Ammoniummagnesiumphosphat* unterscheidet sich somit von dem gefällten durch den Ersatz von 1 Aeq. Ammoniumoxyd durch 1 Aeq. Magnesia. Die Krystalle sind gut ausgebildet und ermöglichen Kanten- und Winkelmessung.

C. Friedel und L. Roux (2) haben beobachtet, daſs *Aluminiumchlorid* auf *Aluminium* beim Schmelzpunkt und selbst unterhalb dieser Temperatur unter Bildung einer bräunlichgrauen Masse, welche Aluminium, Silicium und Chlor enthält, einwirkt. Um diese Einwirkung näher zu untersuchen, schlossen sie vorher im Wasserstoffstrom destillirtes Aluminiumchlorid mit Aluminiumfolie in mit Kohlensäure gefüllte Röhren ein und erhitzten dieselben in vertical stehenden eisernen Röhren, in welchen Benzophenon, Quecksilber oder Schwefel zum Sieden gebracht wurde. In dem Dampf des Benzophenons wird Aluminium kaum angegriffen, im Quecksilberdampf ist die Einwirkung schon merkbarer, aber immer noch schwach; es findet kein Transport von Aluminium statt, dagegen erhält man *Krystalle des Chloraluminiums* von einer bemerkenswerthen Gröſse, Schönheit und Durchsichtigkeit, welche sich in dem oberen etwas abgekühlten Theil der Röhre condensiren. Ihre optischen Eigenschaften lassen erkennen, daſs sie nicht streng einaxig sind, sondern

(1) Chem. Centr. 1885, 721. — (2) Compt. rend. **100**, 1191.

wahrscheinlich pseudohexagonal. Da sie sich an der feuchten Luft sofort trüben, war es unmöglich, ihre Winkel zu messen. Sie sind weicher als Gyps, gleichen übrigens in Glanz und Durchsichtigkeit demselben. Bei den im Schwefeldampf erhitzten Röhren zeigt sich das Aluminium stark angegriffen. Es ist mit einer braunen Masse bedeckt und die Wände der Röhre weit über dem Theil, in welchem sich das Metall befindet, erscheinen mit einer grauen, fast metallisch glänzenden Substanz bekleidet. Nachdem die Röhre an beiden Enden geöffnet und das Aluminiumchlorid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom entfernt ist, bleibt ein graues bräunliches Pulver zurück, welches mit Wasser Wasserstoff entwickelt und das Sie für ein *siliciumhaltiges Subchlorür des Aluminiums* halten. Eine analoge Verbindung scheint auch bei der Einwirkung des *Broms auf Aluminium* sich zu bilden, wenn die beiden Körper im Verhältnifs (Br_2 : Al) miteinander zusammengebracht werden. *Chlorsilicium* wirkt bei Rothgluth auf Aluminium ein unter Bildung von Chloraluminium und Silicium, was sich aus den Bildungswärmen dieser beiden Chloride vorhersehen liefs. Diese Reaction ist jedoch insofern von Interesse, als sie zeigt, dafs das dem Aluminium beigemengte Silicium bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid unverbunden bleiben mufs.

Auch P. Hautefeuille und A. Perrey (1) haben beobachtet, dafs wenn man die Dämpfe von *Aluminiumchlorid über das käufliche siliciumhaltige Aluminium*, das in einer Glasröhre auf nur 440° erhitzt ist, streichen läfst, ein Beschlag einer amorphen Substanz sich bildet, welcher je nach den Bedingungen des Versuchs bald als zartes Pulver, bald als glänzender Spiegel auftritt. Diese Substanz besteht aus Silicium, ziemlich viel Eisen und einigen Proc. Aluminium. Während also bei einer höheren Temperatur von 1300 (nach Versuchen von Troost und Hautefeuille) unter denselben Umständen aus siliciumhaltigem Aluminium reines Aluminium sich verflüchtigt, das

(1) Compt. rend. **100**, 1220.

Silicium gebunden bleibt und sich in dem Aluminium concentrirt, verflüchtigt sich dagegen bei 440° das Silicium.

Dieselben (1) haben durch gleichzeitige Einwirkung von Aluminiumchlorid und Sauerstoff auf Aluminium *Oxychloride* des *Aluminiums* dargestellt. Eine Stange Aluminium unterhalb der beginnenden Rothgluth in einem Strom von reinem Sauerstoff erhitzt, wird glühend, wenn man mit dem Sauerstoff gleichzeitig die Dämpfe von Aluminiumchlorid eintreten läfst. Dabei blättert sich die Stange von der Oberfläche nach dem Centrum regelmäfsig wie ein Buch auf und bei einem leisen Stofs zerfällt die dadurch sehr voluminös gewordene Masse entweder in durchsichtige farblose, oder in undurchsichtige und durch Silicium unregelmäfsig grau gefärbte Partikelchen. In dem Moment, wo das Aluminium verschwunden ist, beginnt das Silicium zu verbrennen. Nach und nach in allen Theilen der aufgeblätterten Masse fortschreitend, beobachtet man eine kurzdauernde Feuererscheinung und ein Umherschleudern von Partikelchen, welches vielleicht auf elektrische Ursachen zurückzuführen sein wird. Das Product der Verbindung des Aluminiums besteht im Allgemeinen nicht aus einem einzigen Oxychlorid, sondern aus einem Gemenge verschiedener. Diese Oxychloride sind um so reicher an Sauerstoff, je höher die Temperatur war, bei welcher sie entstanden sind. Die von Ihnen dargestellten Producte enthielten auf 1 Aeq. Chlor 2,6 bis 7,5 Aeq. Sauerstoff. Die leichte und vollständige Löslichkeit selbst der chlorärmsten Producte in Säuren und sehr verdünnten Alkalien schliefst die Möglichkeit aus, dafs dieselben freie Thonerde enthalten. Bei dieser gegenseitigen Einwirkung des Chloraluminiums, Sauerstoffs und Aluminiums wird das Chlorid weder durch den Sauerstoff noch durch das Aluminium merkbar zersetzt. Denn das dem Aluminiumbarren entzogene Metall und der bei der Verbrennung fixirte Sauerstoff stehen genau im Verhältnifs wie 2 : 3, so dafs das Aluminiumchlorid nur die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Metall einzuleiten scheint. Die Verbrennung des *Alumi-*

(1) Compt. rend. **100**, 1219.

niums in einer Mischung von Chlor und Sauerstoff hat gleichfalls zur Darstellung von Oxychloriden geführt, aber das chlorreichste enthielt auf 1 Aeq. Chlor 5 Aeq. Sauerstoff. Alle diese Oxychloride sind weifs, wenn nicht eine Beimengung von Silicium oder Aluminium sie grau färbt und von krystallinischer Structur. Sie wirken auf das polarisirte Licht und zwar um so stärker, je sauerstoffreicher sie sind. Unterhalb ihrer Bildungstemperatur verlieren sie langsam einen Theil ihres Chlors, bei lebhafter Rothgluth verlieren sie es ganz. Sie werden durch Wasser zersetzt und lösen sich in Säuren und verdünnten Alkalien um so leichter auf, je chlorreicher sie sind.

Nach A. Gawalovski (1) erzielt man *schwefels. Thonerde* in tadellos ausgebildeten Octaëdern, ohne jedwede Bildung von Zwillingskrystallen, wenn frisch gefälltes Thonerdehydrat unvollständig in Schwefelsäure gelöst und mehrere Monate der Ruhe überlassen wird. Aus dem Thonerdebrei krystallisiren die regelmäfsigsten Octaëder heraus, welche nach der Formel $Al_2O_3 . 3 SO_3 . 17 H_2O$ zusammengesetzt sind.

Nach A. Cavazzi (2) besteht die Reaction, welche beim Kochen von *Aluminium mit Natronlauge* stattfindet, nicht in einem Ersatz des Wasserstoffatoms des Natronhydrats durch Aluminium, wie es die gewöhnliche Gleichung $Al_2 + 6 NaOH = Al_2(ONa)_6 + 3 H_2$ ausdrückt. Vollständig entwässertes und bei Rothgluth geschmolzenes Kali- oder Natronhydrat wirkt nicht auf Aluminium ein, es behält in der geschmolzenen Masse vollkommen seinen Metallglanz. Eine kochende Lösung von Kali- oder Natronhydrat in absolutem Alkohol greift das Aluminium in dem Mafse an, als sich bei der Oxydation des Alkohols Wasser bildet. Dafs der bei der Reaction auftretende Wasserstoff nicht von dem Alkalihydrat stammt, wird dadurch bewiesen, dafs auch beim Kochen des Aluminiums mit Sodalösung sich Wasserstoff entwickelt, indem Aluminium in Lösung geht. Die beiden am besten bekannten Alkalialuminate werden durch die Formeln $Al_2O_4K_2 . H_2O$ und $Al_2O_6Na_6$ ausgedrückt

(1) Chem. Centr. 1885, 721. — (2) Gazz. chim. ital. **15**, 202.

Kocht man überschüssiges Aluminium mit Natronlauge bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung, so giebt die in Lösung gegangene Menge Aufschlufs über die Zusammensetzung des Aluminats. Bildet sich $Al_2O_6Na_6$, so müfste für 1 g NaOH 0,685 g Al sich lösen; bildet sich $Al_2O_5Na_2$ so wird nur 0,343 g Al gelöst, und entsteht gar nur $Al_2O_4Na_2$, so geht nur 0,228 g Aluminium in Lösung. Der Versuch zeigte, dafs das letztere der Fall ist und dafs das zurückbleibende gummiartige Aluminat die Zusammensetzung $Al_2O_4Na_2$ besitzt. Das gleiche Resultat wurde auch mit Kalihydrat erhalten. Die Reaction zwischen Alkalihydrat und Aluminium ist daher besser durch die Gleichung : $Al_2 + 3H_2O + M_2O = Al_2O_4M_2 + 3H_2$ auszudrücken.

Auch F. Maxwell-Lyte (1) hat die Zusammensetzung des *Natriumaluminats*, für welches sowohl die Formeln $Al_2O_4Na_2$, als auch $Al_2O_6Na_6$ angegeben werden, durch die Reaction zwischen Aluminiumsulfat und Natriumsulfat zu entscheiden versucht. Nach der einen Formel ist die Zersetzungsgleichung : $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O + 3Na_2Al_2O_4 = 3Na_2SO_4 + 4Al_2(OH)_6 . 6H_2O$, nach der anderen : $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O + Al_2O_6Na_6 = 3Na_2SO_4 + 2Al_2H_6O_6 + 12H_2O$. Das eine Mal sind auf 1 Mol. Aluminiumsulfat 3 Mol. Aluminat, das zweite Mal nur 1 Mol. erforderlich. Die Versuche ergaben nun, dafs verdünnte Lösungen des Aluminats entsprechend der ersten Gleichung reagiren. Wird jedoch die Aluminatlösung zu concentrirt gemacht, so scheidet sich Thonerde ab und die Lösung nähert sich dann in ihrer Zusammensetzung der letzteren Formel, mit welcher auch wahrscheinlich das aus dem Kryolith erhaltene Aluminat übereinstimmt.

Die schon in diesem Bericht (S. 32 f.) besprochene Abhandlung von B. Brauner über die Chemie der *Ceritmetalle* ist auch in einer englischen Zeitschrift (2) erschienen.

Nach C. Auer v. Welsbach (3) ist das von Ihm (4) an-

(1) Chem. News **51**, 109; vgl. auch Chem. News **51**, 201. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 879. — (3) Monatsh. Chem. **6**, 477 bis 491. — (4) JB. f. 1884, 392; f. 1883, 357; vgl. eine Bemerkung von J. J. Hood, Chem. News **52**, 271.

gewandte Trennungsverfahren der fractionirten Krystallisation der *Lanthan-* und *Didymammoniumdoppelnitrate* in stark salpeters. Lösung geeignet, nicht nur um das Lantham dem Didym nach wenigen Operationen vollständig zu entziehen und ersteres rein zu erhalten, sondern auch um nach mehrhundertfacher Wiederholung das *Didym* in seine specifischen Bestandtheile zu zerlegen. Die *Absorptionsspectren* dieser Elemente sind Theile des für das Didym bisher als charakteristisch geltenden Absorptionsspectrums. Das das Didym auszeichnende *Emissionsspectrum* gehört einem einzigen Körper an, dessen intensive Absorptionsstreifen mit den Bändern der glühenden Erde coïncidiren. Die Funkenspectren der neuen Elemente sind glänzend und in ähnlicher Weise Theile des Didymspectrums. Die Verbindungen der beiden neuen rein dargestellten *Elemente* sind von verschiedener Färbung. Die des ersten, dem Lanthan am nächsten stehenden Elements sind intensiv lauchgrün, die des letzteren rosa oder amethystfarben. Das letztere Element bildet die Hauptmenge des Didyms. Als Rohmaterial nimmt man ein Gemenge von Didym- und Lanthannitrat, wie es durch Verarbeitung des Cerits erhalten wird. Die Lösung des Gemenges wird mit Ammoniumnitrat versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und soweit eingedampft, bis sich auf der Oberfläche kleine Kryställchen auszuscheiden beginnen. Man läſst die Lösungen ungefähr 24 Stunden krystallisiren, trennt die Mutterlauge und wäscht die Krystalle mit concentrirter Salpetersäure, giebt die Waschflüssigkeit zur Mutterlauge und dampft diese aufs Neue ein. Es ist zweckmäſsig in die fast erkaltete Lösung Krystalle einer früheren oder späteren gleichwerthigen Fraction hineinzuwerfen, um einer Uebersättigung vorzubeugen. Man wiederholt das Eindampfen der restirenden Mutterlaugen 6 bis 8 mal. Die ersten Fractionen dieser Reihe enthalten fast alles Lanthan, die letzten fast alles Didym. Man geht nun von der Mitte aus und vereinigt die jetzt erhaltenen Producte gleichen Gehaltes. Dann beginnt man mit dem Umkrystallisiren der vereinigten Fractionen und zwar krystallisirt man aus der Mutterlauge der ersten die zweite u. s. f. Die ersten Antheile werden nach wenigen

Reihen wasserhell *(Lanthan)*. Die letzten Fractionen enthalten kein Lanthan mehr. Die Absorptionsspectren der äufsersten Glieder sind bereits auffallend verschieden geworden. Die am Anfang stehende Fraction zeigt aufserordentlich verstärkt die Absorptionsbänder in Blau und Violett; die im Gelb und Grün sind viel schwächer geworden. Die am Ende der Reihen stehende Fraction zeigt die ersteren Bänder sehr schwach, während die, welche dort erblafsten, als mächtige Streifen auftreten. Die Gegenwart anderer Erden äufserst keinen Einflufs auf die besprochenen charakteristischen Streifen, concentrirte Salpetersäure verändert dagegen die Streifen in sehr nachhaltiger Weise. Stark verdünnte Salpetersäure ist ohne störenden Einflufs auf das Spectrum. Durch Fortsetzen des Fractionirens der letzten krystallinischen Ausscheidungen wurde die Menge der am Ende der Reihen stehenden Körper vermehrt. Nachdem die erhaltene Quantität etwa den zwanzigsten Theil der angewandten Erden betrug, wurde diesem Product durch das früher (1) beschriebene Oxydverfahren die *Ytterit*erden entzogen. Nach diesen Trennungen zeigt das gewonnene Präparat nur noch schwach die Absorptionsstreifen des *Samariums*. Die Fortsetzung des Trennungsverfahrens in der bisherigen Weise ist nicht mehr möglich, da auch der ytteriterdefreie Körper nicht recht krystallisirbar ist. Man bedient sich nun der Natrium- oder Natriumammoniumdoppelsalze. Dieselben werden leicht und schön, wenn auch klein krystallisirt erhalten und lassen sich wiederum mit Salpetersäure waschen, was bei den Ammoniumdoppelnitraten nicht mehr möglich ist; sie sind prachtvoll amethystroth gefärbt. Man bildet aus den Fractionen in gleicher Weise eine Reihe wie früher. Nach vielfachen Wiederholungen gelingt es endlich, den durch einen Streifen im Gelb charakterisirten Körper zu erhalten und damit den Nachweis von der Zerlegung des Didyms in verschiedene Elemente zu erbringen. Bezüglich der Abbildungen der Spectrallinien der neuen *Elemente* mufs auf das Original verwiesen werden. Wie schon erwähnt, giebt das eine Element

(1) JB. f. 1884, 392.

grüne Salze und grüne Lösungen, das andere rosafarbene Lösungen und amethystfarbene Salze. Das Oxyd des ersten Elements, durch Glühen des Nitrats, Oxalats u. s. w. im Platintiegel gewonnen, ist dunkel, fast schwarzbraun, und besitzt die Eigenschaften der Superoxyde. Es löst sich in Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung und ist leicht reducirbar zu grünlich weifsem Sesquioxyd. Es hat annähernd die Formel M_4O_7. Das Oxyd des andern Elements ist blau, aber nicht lebhaft gefärbt, etwas verunreinigt besitzt es eine aschgraue Farbe; es verändert seine Farbe in einer reducirenden Flamme nicht. Für das erste Element schlägt Er die Bezeichnung *„Praseodidym“* Pr = 143,6, für das zweite *Neodidym* Nd = 140,8 vor (1).

P. T. Clève (2) hat eine ausführliche Monographie über die *Verbindungen des Didyms* (3) veröffentlicht. Das Untersuchungsmaterial war durch die Methode der partiellen Fällung des gemischten Didym- und Samariumnitrats durch Ammoniak so lange gereinigt, bis das Didym ein Atomgewicht von 142 ergab. Das reine *Didymoxyd* Di_2O_3 hat eine aschgraue Farbe und ist leicht löslich in Säuren. Das *Didymperoxyd* stellte Er wie Brauner (4) durch Erhitzen des basischen Nitrats in Sauerstoff dar. Er konnte auf diese Weise zu einer Verbindung gelangen, welche 4,82 Thle. durch Glühen verlor (5). Dieser Verlust rührte aber, wie die Sauerstoffbestimmung mittelst Eisenoxydulsalz ergab (0,74 bis 0,90 Proc. Sauerstoff), wahrscheinlich nur von eingeschlossenem Sauerstoff oder kleinen Quantitäten der Zersetzung entgangenen basischen Nitrats her. Durch Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Didymnitratlösung und Fällen mit Kalilauge erhielt Er einen gallertartigen Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit Sauerstoff zu entwickeln

(1) Vgl. die folgende Abhandlung von Clève. — (2) Chem. News **52**, 227, 255, 264, 278, 291; Bull. soc. chim. [2] **43**, 359. New Researches on the compounds of Didymium pres. to the Roy. Soc. of Sciences of Upsala 20. March 1885. — (3) Seine früheren Untersuchungen über das Didym, JB. f. 1874, 259 bezogen sich auf ein mit Samarium verunreinigtes Didym; vgl. JB. f. 1882, 286 und die vorhergehende Abhandlung von Auer v. Welsbach. — (4) JB. f. 1882, 284. — (5) Daselbst.

begann. Die mit dem sogleich gewaschenen Niederschlag ausgeführten Sauerstoffbestimmungen ergaben im Mittel 8,12 Proc.; Di_4O_9 verlangt 7,23, Di_2O_5 9,64 Proc. Sauerstoff. Bei anderen Versuchen, bei welchen zur Fällung Ammoniak verwendet wurde (1), erhielt Er als Mittel 7,28 Proc. Sauerstoff. *Didymchlorid* $DiCl_3 . 6 H_2O$. Grofse violette, leicht lösliche, in feuchter Luft zerfliefsliche Krystalle. Spec. Gewicht bei 15,8° 2,287, Mol.-Vol. 155,9. Krystallform nach C. Morton: asymmetrisch a : b : c = 1,373 : 1 : 1,872; $\alpha = 89^0 46' 4''$. $\beta = 119^0 44' 55''$. $\gamma = 84^0 57' 4''$. Beobachtete Flächen: $\infty P'$; $\infty' P$; $\infty P \infty$; $^1/_2 , P$; 0P. *Didymoxychlorid* bildet sich beim Erhitzen des Didymoxyds im Chlorstrom als graues Pulver. Spec. Gewicht bei 21,2° 5,751; Mol.-Vol. 33,6. *Didymbromid* $DiBr_3 . 6 H_2O$ bildet grofse schöne, sehr zerfliefsliche tafelförmige Krystalle. Spec. Gewicht bei 20,7° 2,810; Mol.-Vol. 174,4. Das Doppelsalz des *Didymbromids mit Zinkbromid* $DiBr_3 . 3 ZnBr_2 . 12 H_2O$ krystallisirt in grofsen, gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die so zerfliefslich sind, dafs sie kaum von der syrupdicken Mutterlauge getrennt werden können. *Didymchloraurat* $DiCl_3 . AuCl_3 . 10 H_2O$. Schöne grofse gelbe rhombische, sehr zerfliefsliche Tafeln. Spec. Gewicht bei 18° 2,663; Mol.-Vol. 274,5. *Didymbromaurat* $DiBr_3 . AuBr_3 . 10 H_2O$. Dunkelbraune fast schwarze dicke rhombische Tafeln, nicht sehr zerfliefslich. Spec. Gewicht bei 21,2° 3,304; Mol.-Vol. 302,1. *Didymchlorplatinat* $DiCl_3 . PtCl_4 . 10^1/_2 H_2O$. Orangefarbige zerfliefsliche vierseitige Prismen. Spec. Gewicht bei 21,2° 2,689; Mol.-Vol. 288. *Didymnitrat* $Di(NO_3)_3 . 6 H_2O$. Aus flachen, nicht sehr zerfliefslichen Prismen bestehende Krystallmasse. Spec. Gewicht bei 19° 2,249; Mol.-Vol. 193,9. *Didymjodat* $Di(JO_3)_3 . 6 H_2O$ (bei 100° getr. $2 H_2O$). Amorpher schwach violetter Niederschlag. *Didymperjodat* $DiJO_5 . 4 H_2O$. Gallertartiger, in Berührung mit überschüssiger Ueberjodsäure sich in ein schweres Pulver verwandelnder Niederschlag. Spec. Gewicht bei 21,2° 3,758; Mol.-Vol. 112. *Didymsulfat* $Di_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$. Spec. Gewicht bei 15° 2,829;

(1) Vgl. diesen JB. S. 492.

Mol.-Vol. 253,1. Beim Abdampfen der Lösung gegen 100° scheidet sich ein *wasserärmeres Salz* $Di_2(SO_4)_3 . 5 H_2O$ in rothen Nadeln aus, welches bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch Wasser aufnimmt. Es ist wahrscheinlich das Salz, für welches Marignac (1) 6 Mol. Wasser angenommen hat. Das *wasserfreie Sulfat* $Di_2(SO_4)_3$ hat bei 18,3° das spec. Gewicht 3,667; Mol.-Vol. 156. *Kaliumdidymsulfat* $2 Di_2(SO_4)_3 . 9 K_2SO_4 . 3 H_2O$ fällt als rothes, kaum krystallinisches Pulver, auf Zusatz von Didymacetat zu überschüssigem Kaliumsulfat aus. *Ammoniumdidymsulfat* $Di(NH_4)(SO_4)_2 . 4 H_2O$. Kleine rothe Krystalle. Spec. Gewicht bei 15° 2,575; Mol.-Vol. 164,7. Wasserfreies Salz : Spec. Gew. bei 15° 3,080; Mol.-Vol. 114,3. Die Krystallform ist nach C. Morton monosymmetrisch; a : b : c = 0,3417 : 1 : 0,4617; β = 84°31′56″. Formen : ∞P, ∞P∞, P∞, 2P∞, ∞P∞. *Didymselenat* $Di_2(SeO_4)_3 . 5 H_2O$. Rothe vierseitige Prismen. Spec. Gewicht bei 17° 3,681; Mol.-Vol. 218,1. Beim Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur werden kugelförmige Aggregate feiner Nadeln erhalten, welche wahrscheinlich 10 Mol. Wasser enthalten. Das wasserfreie Salz $Di_2(SeO_4)_3$ hat bei 15° das spec. Gewicht 4,442; Mol.-Vol. 160,5. *Kaliumdidymselenat* $DiK(SeO_4)_2 . 5 H_2O$. Rothe Prismen, leicht löslich in Wasser. Spec. Gewicht bei 13° 3,176; Mol.-Vol. 175,4. *Wasserfreies Salz.* Spec. Gewicht 3,839; Mol.-Vol. 121,7. Die Krystallform ist nach C. Morton monosymmetrisch; a : b : c = 0,8490 : 1 : 1,1253; β = 88°21′. Flächen ∞P; ∞P∞; — P∞; +½P∞; P∞; 2P∞; 0P. *Ammoniumdidymselenat* $Di(NH_4)(SeO_4)_2 . 5 H_2O$. Groſse rothe Prismen. Spec. Gewicht bei 15° 2,959; Mol.-Vol. 181,1. Krystallform rhombisch; a : b : c = 0,8878 : 1 : 0,7111. Flächen ∞P; ∞P̄∞; ∞P̆∞; P̆∞; optisch positiv. *Didymsulfit* $Di_2(SO_3)_3 . 6 H_2O$ (bei 100° getr. $2 H_2O$) fällt beim Erhitzen der Lösung des Didymoxyds in schwefliger Säure als voluminöser Niederschlag heraus. *Didymselenite.* a) *basisches Salz* $3 Di_2O_3 . 8 SeO_2 . 21 H_2O$ (bei 100° getr. $7 H_2O$) entsteht beim Fällen des Didymsulfats mit neutralem Natriumselenit

(1) JB. f. 1849, 264.

als voluminöser gallertartiger Niederschlag. b) *saures Salz* $Di_2O_3 . 4 SeO_2 . 5 H_2O$ wird aus einer Didymacetatlösung durch selenige Säure als lilafarbiger krystallinischer Niederschlag gefällt. *Didymborat* $DiBO_3$. Setzt man Didymoxyd zu geschmolzenem Borax, so wird ein amethystfarbiges Glas erhalten, das beim längeren Erhitzen über der Bunsen'schen Flamme emailartig wird, indem sich kleine mikroskopische Prismen ausscheiden. Durch Behandeln mit kaltem salzsäurehaltigem Wasser wird der Borax und durch Waschen mit heifsem Wasser die Borsäure entfernt. *Didymanhydrometaphosphat* $Di_2O_3 . 5 P_2O_5$ bildet sich beim Zusatz von wasserfreiem Didymsulfat zu geschmolzener Metaphosphorsäure und bleibt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser als schweres violettes Pulver, aus mikroskopischen tafelförmigen Kryställchen bestehend, zurück. Spec. Gewicht bei 18° 3,345; Mol.-Vol. 155,8. *Didymcarbonat* $Di_2(CO_3)_3 . 8 H_2O$. Basisches Didymnitrat, in einer Lösung von Ammoniumnitrat enthaltendem Didymnitrat suspendirt, wurde einige Monate lang der Luft ausgesetzt. In dieser Zeit hatten sich mäfsig grofse tafelförmige Krystalle und violett perlmutterglänzende Blättchen ausgeschieden, welche aus Didymcarbonat bestanden. Spec. Gewicht bei 15° 2,861; Mol.-Vol. 212,5. Krystallform: rhombisch und *isomorph* mit *Lanthanit*; a : b : c = 0,9562 : 1 : c. Flächen : 0 P; ∞P; $\infty\check{P}\infty$. *Kaliumdidymcarbonat* $DiK(CO_3)_2 . 6 H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Didymacetatlösung mit überschüssigem Kaliumdicarbonat als gallertartiger Niederschlag. *Doppelsalz von Didymoxalat und -nitrat* $Di(NO_3,C_2O_4H)-C_2O_4-Di(NO_3,C_2O_4H) . 11 H_2O$ setzt sich aus einer Lösung von Didymoxalat in Salpetersäure in schönen glänzenden durchsichtigen rothen Krystallen ab. Es ist sehr unbeständig und stöst an der Luft salpetrige Dämpfe aus. Spec. Gewicht bei 13,2° 2,425; Mol.-Vol. 359,7. *Didymvanadate.* 1) *Orthovanadat* $DiVO_4$ fällt beim Vermischen der Lösungen von Didymnitrat und Ammoniummetavanadat als grauer fein vertheilter Niederschlag nieder. Beim Erhitzen desselben mit Chlornatrium zur Rothgluth wird ein amorphes graues Pulver erhalten. Spec. Gewicht bei 21,2° 4,961; Mol.-Vol. 51,8.

2) *saures Salz* $Di_2O_3 . 5V_2O_5 . 28H_2O$. Beim Versetzen einer Lösung von Natriumdivanadat mit Didymnitrat wird ein amorpher gelber Niederschlag, wahrscheinlich aus Orthovanadat bestehend erhalten, während die Lösung bald glänzend rothe Krystalle absetzt. Spec. Gewicht bei 18,5° 2,494; Mol.-Vol. 350; Krystallform: monosymmetrisch; a : b : c = 1,6139 : 1 : 1,6343; β = 81°18′. Flächen: ∞P; 0P; ∞P∞; + P∞; — P∞; + P. *Didymformiat* $Di(CHO_2)_3$. Hellviolettes Pulver aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Spec. Gewicht bei 20° 3,430; Mol.-Vol. 80,8. *Didymacetat* $Di(C_2H_3O_2)_3 . H_2O$. Feine Nadeln von rother Farbe. Unter 15° krystallisirt ein wasserreicheres Salz $Di(C_2H_3O_2)_3 . 4H_2O$ in grofsen gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen. Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes bei 16,5° 2,190; Mol.-Vol. 150,1. Spec. Gewicht des monohydratischen Salzes bei 20° 2,237; Mol.-Vol. 150,6. Spec. Gewicht des vierfach gewässerten Salzes bei 13,5° 1,882; Mol.-Vol. 207,8. Die Krystallform des letzteren Salzes ist asymmetrisch. a : b : c = 1,9131 : 1 : 2,2195; α = 90°19′40″; β = 104°33′5″; γ = 90°19′20″. Flächen: ∞P̄∞; 0P; ,P̄,∞; P′; ′P; P,; ,P. *Didympropionat* $Di(C_3H_5O_2)_3 . 3H_2O$ violette, an der Luft langsam verwitternde Prismen, mäfsig löslich in Wasser. Spec. Gewicht bei 13° 1,742; Mol.-Vol. 238,4. Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes bei 12,5° 1,861; Mol.-Vol. 194. Krystallform: monosymmetrisch; a : b : c = 1,3254 : 1 : 1,0642; β = 76°53′; Flächen: ∞P; ∞P∞; + P∞; — P∞; 0P. *Didymäthylsulfat* $Di(C_2H_5SO_4)_3 . 9H_2O$ entsteht durch doppelte Zersetzung des Didymsulfats und Baryumäthylsulfats in grofsen hellrothen Krystallen. Spec. Gewicht bei 18° 1,863; Mol.-Vol. 364,5. Krystallform: hexagonal, optisch negativ. a : c = 1 : 0,5084; Flächen: ∞P; ∞P_2; 2P_2; P. Zum Schlufs giebt Er noch eine Zusammenstellung der spec. Gewichte und Molekularvolumine der Didym- und *Samariumverbindungen*. Mit wenigen Ausnahmen sind die Didymverbindungen spec. leichter als die Samariumverbindungen; andererseits ist aber das Mol.-Vol. der Didymverbindungen gröfser als das der Samariumverbindungen.

Derselbe (1) hat ferner Seine (2) Untersuchungen über die Verbindungen des *Samariums* zusammengestellt und vervollständigt. Das *Samariumoxyd* hat ein spec. Gewicht 8,347, Molekularvol. 41,7. Das *Samariumhydroxyd* ist ein gallertartiger weifser Niederschlag, welcher Kohlensäure aus der Luft absorbirt und zu gelblichen halbdurchsichtigen Fragmenten eintrocknet. Unlöslich in Alkalien, löst es sich leicht in Säuren und treibt beim Kochen Ammoniak aus Ammoniumsalzen aus. Die *Salze des Samariums* haben eine gelbe, manchmal auch fast weifse Farbe und geben ein eigenthümliches Absorptionsspectrum. Ihr Geschmack ist süfslich und sehr adstringirend. Schwefelwasserstoff giebt keinen Niederschlag, Schwefelammonium fällt Hydroxyd, Alkalien fällen vollständig im Alkaliüberschufs unlösliches Hydroxyd. Kohlens. Alkalien geben gallertartige und voluminöse Fällungen, welche sich, wenn frisch gefällt, im Ueberschufs lösen. Nach einiger Zeit scheiden sich wenig lösliche Doppelcarbonate aus. Kaliumsulfat giebt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weifsen Niederschlag, sehr wenig löslich in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung. Die Löslichkeit wird jedoch sehr durch die Gegenwart anderer Erden beeinflufst. Oxalsäure giebt einen voluminösen weifsen käsigen Niederschlag, welcher bald pulverig und krystallinisch wird. Oxalsaure Alkalien geben weifse nicht krystallinische Niederschläge von Doppeloxalaten. Natriumacetat und Natriumthiosulfat fällen auch beim Kochen nicht. Ferrocyankalium giebt einen gelben nicht krystallinischen Niederschlag des Ferrocyanids. Weinsäure liefert einen weifsen voluminösen Niederschlag, löslich in Ammoniak, beim Erhitzen sich wieder abscheidend. Ameisens. Ammoniak giebt mit conc. Samariumsalzlösungen, besonders beim Abdampfen, ein weifses Pulver von wenig löslichem Formiat. Die Borax- und Phosphorsalzperlen sind farblos. *Samariumhyperoxyd.* Beim Erhitzen des

(1) Contributions to the knowledge of Samarium, pres. to the Roy. Soc. of Sciences of Upsala 13. Febr. 1885; Chem. News **51**, 145; Bull. soc. chim. [2] **43**, 162. — (2) JB. f. 1883, 361.

Samariumnitrats zur Rothgluth hinterbleibt ein Oxyd, welches intensiver gelb gefärbt ist, ohne jedoch eine nachweisbar gröfsere Menge Sauerstoff zu enthalten. Versetzt man ein Samariumsalz mit Wasserstoffhyperoxyd, so tritt keine sichtbare Aenderung ein, auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein gelatinöser Niederschlag, welcher einem Peroxyd Sm_4O_9 entspricht, und der auch beim Trocknen nur wenig Sauerstoff verliert. *Samariumsulfid* konnte durch Erhitzen des Samariumoxyds im Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf nicht erhalten werden. *Samariumfluorid* $2SmF_3 . H_2O$ entsteht auf Zusatz von Flufssäure zu Samariumlösungen als weifser durchscheinender voluminöser Niederschlag. *Samariumchlorid* $SmCl_3 . 6H_2O$. Spec. Gewicht 2,383; Molekularvol. 153. *Samariumoxychlorid* SmOCl bildet sich beim Erhitzen von Samariumoxyd im Chlorstrom unter Erglühen. Weifses sehr hygroscopisches Pulver. Spec. Gewicht 7,017; Mol.-Vol. 28,7. *Samariumbromid* $SmBr_3 . 6H_2O$ scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung von Samariumoxyd in Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure bis zur Syrupsconsistenz in topasgelben, gypsähnlichen, sehr zerfliefslichen Krystallen ab. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bromwasserstoffabgabe und einem Rückstand, der beim Behandeln mit Wasser glimmerglänzende Krystalle, wahrscheinlich eines Oxybromids hinterläfst. Spec. Gewicht des Bromids 2,971; Mol.-Vol. 167,6. *Chlorplatinat des Samariums* $SmCl_3 . PtCl_4 . 10^1/_2 H_2O$ bildet grofse prismatische zerfliefsliche Krystalle. Spec. Gewicht 2,712; Mol.-Vol. 288,5. *Chloraurat* $SmCl_3 . AuCl_3 . 10H_2O$, grofse dicke gut ausgebildete rhombische Tafeln von gelber Farbe, leichtlöslich und zerfliefslich. Spec. Gewicht 2,742; Mol.-Vol. 269,5. *Bromaurat* $SmBr_3 . AuBr_3 . 10H_2O$, grofse rhombische Tafeln von brauner fast schwarzer Farbe, sehr zerfliefslich. Spec. Gewicht 3,390; Mol.-Vol. 296,7. *Samariumkaliumferrocyanid* $SmKFe(CN)_6 . 5H_2O$ (bei 100° getr. $3H_2O$), schmutzig gelber fein vertheilter nicht krystallinischer Niederschlag. *Samariumplatincyanid* $2Sm(CN)_3 . 3Pt(CN)_2 . 18H_2O$ entsteht durch Doppelzersetzung des Baryumplatincyanids und Samariumsulfats und Verdampfen

der Lösung über Schwefelsäure in schönen mäfsig grofsen Prismen. Spec. Gewicht 2,744; Mol.-Vol. 554,3. *Samariumsulfocyanat* $Sm(CNS)_3 . 6H_2O$. Die Lösung des Oxyds in Rhodanwasserstoffsäure giebt beim Verdampfen zur Syrupdicke über Schwefelsäure dünne gelbe, sehr zerfliefsliche Nadeln. Die Lösung desselben mit Quecksilbercyanid versetzt, liefert beim Abkühlen lange asbestähnliche Nadeln eines *Doppelsalzes* $Sm(CSN)_3 . 3Hg(CN)_2 . 12H_2O$. Dasselbe ist leicht löslich in heifsem Wasser, sein spec. Gewicht ist 2,745 bei 18°; Mol.-Vol. 472,1. *Samariumnitrat* $Sm(NO_3)_3 . 6H_2O$, aus flachen Nadeln bestehende Krystallmasse, manchmal gut entwickelte topasgelbe Krystalle. Spec. Gewicht bei 20° 2,375; Mol.-Vol. 186,9. *Samariumjodat* $Sm(JO_3)_3 . 6H_2O$ (getrocknet bei 100° $2H_2O$), voluminöser weifslicher amorpher Niederschlag. *Samariumperjodat* $SmJO_5 . 4H_2O$. Ueberjodsäure giebt mit Lösungen des Samariumacetats oder -nitrats einen weifslichen amorphen Niederschlag, der sich bald in kleine farblose, hellgelbe Prismen umwandelt. Spec. Gewicht bei 21,2° 3,793; Mol.-Vol. 113,1. *Samariumsulfat* $Sm_2(SO_4)_3 . 8H_2O$. Kleine topasgelbe, gut entwickelte Krystalle, schwer löslich in Wasser. Spec. Gewicht des krystallisirten Salzes bei 18,3° 2,930; Mol.-Vol. 249,6, des wasserfreien Salzes 3,898; Mol.-Vol. 150,8. Das *Kalium-* und *Ammoniumdoppelsalz* ist schon früher beschrieben. Das letztere hat bei 18,4° das spec. Gewicht 2,675; Mol.-Vol. [$SmNH_4(SO_4)_2 . 4H_2O$] 161,5; das wasserfreie Salz bei 18° 3,191; Mol.-Vol. 112,8. *Natrium-Samariumsulfat* $SmNa(SO_4)_2 . H_2O$ (?) scheidet sich beim Vermischen der gesättigten Lösungen in kleinen unbestimmbaren Krystallen ab. *Samariumthiosulfat* wird aus der durch Zersetzen des Samariumsulfats mit Baryumthiosulfat entstehenden, zum Syrup verdunsteten Lösung in langen dünnen Nadeln erhalten. *Samariumselenat* $Sm_2(SeO_4)_3 . 8H_2O$ krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in kleinen schwefelgelben Krystallen. Spec. Gewicht bei 13° 3,327; Mol.-Vol. 262,4. Unter 10° krystallisirt ein *wasserreicheres Salz* $Sm_2(SeO_4)_3 . 12H_2O$ in gelben glänzenden schönen Prismen, welche sich an der Luft rasch verändern. Spec.

Gewicht bei 10° 3,01; Mol.-Vol. 314. Das durch Erhitzen entstehende wasserfreie Salz hat das spec. Gewicht 4,077 bei 10°; Mol.-Vol. 178,8. *Kaliumsamariumselenat* $SmK(SeO_4)_2 . 3 H_2O$ bildet kleine topasgelbe, zu halbkugeligen Massen vereinigte, leicht lösliche Nadeln. Spec. Gewicht bei 14° 3,553; Mol.-Vol. 148,9; des wasserfreien Salzes bei 10° 4,113; Mol.-Vol. 115,5. *Ammoniumsamariumselenat* $Sm(NH_4)(SeO_4)_2 . 3 H_2O$ zeigt kleine topasgelbe halbkugelig vereinigte Tafeln. Spec. Gewicht bei 15° 3,263, Mol.-Vol. 155,9; des wasserfreien Salzes bei 14° 3,805; Mol.-Vol. 119,3. *Samariumsulfit* $Sm_2(SO_3)_3 . 3 H_2O$ scheidet sich beim Erhitzen einer Lösung des Samariumoxyds in conc. schwefliger Säure als weifses amorphes Pulver ab. *Samariumselenite :* a) *basisches Salz* $3 Sm_2O_3 . 8 SeO_2 . 7 H_2O$ entsteht beim Fällen von Samariumsulfat mit überschüssigem Natriumselenit als gallertartiger Niederschlag. b) *saures Salz* $Sm_2O_3 . 4 SeO_2 . 5 H_2O$ entsteht beim Versetzen des Samariumacetats mit seleniger Säure als schwerer Niederschlag, der sich bald in mikroskopische Nadeln umwandelt. *Samariumcarbonat* $Sm_2(CO_3)_3 . 3 H_2O$ (getrocknet bei 100° $2 H_2O$) wird beim Behandeln des gallertartigen Niederschlags, welcher beim Versetzen des Samariumnitrats mit Ammoniak entsteht, mit Kohlensäure als ein weifses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver erhalten. *Kaliumsamariumcarbonat* $SmK(CO_3)_2 . 6 H_2O$ entsteht beim Fällen von Samariumnitrat mit Kaliumdicarbonat als voluminöser gallertartiger Niederschlag, der sich bei überschüssigem Dicarbonat in dünne glänzende Krystalle umwandelt. *Ammoniumsamariumcarbonat* $Sm(NH_4)(CO_3)_2 . 2 H_2O$. Der beim Fällen mit Ammoniumcarbonat entstehende Niederschlag geht in Berührung mit überschüssigem Carbonat in ein schweres Pulver, aus rundlichen Krystallkörnern bestehend, über. *Natriumsamariumcarbonat* $SmNa(CO_3)_2 . 8 H_2O$. Beim Fällen mit überschüssigem Natriumcarbonat entsteht ein amorpher voluminöser Niederschlag, der sich bald in ein gelblichweifses Pulver mikroskopischer Krystallaggregate verwandelt. *Samariumborat* $SmBO_3$. Borax löst bei Weifsgluth leicht Samariumoxyd auf und giebt ein topasartig gefärbtes Glas, aus welchem

sich, wenn vollständig gesättigt, beim Erhitzen zur Rothgluth sehr dünne glimmerartige Krystallblättchen ausscheiden, welche nach dem Behandeln der erkalteten und gepulverten Masse mit verdünnter Salzsäure als talkähnliches Pulver zurückbleiben. Diese Behandlung mit Salzsäure erfordert grofse Vorsicht, da das Borat leicht in Salzsäure, besonders in heifser, sich auflöst. Spec. Gewicht bei 16,4° 6,048; Mol.-Vol. 34,6. *Samarium-orthophosphat* $SmPO_4$ wird beim Auflösen von Samariumoxyd in schmelzendem Natriummetaphosphat erhalten. Das topasfarbene Glas wird beim Erkalten emailartig, in Folge der Bildung kleiner aber gut ausgebildeter kurzprismatischer Krystalle, welche nach dem Behandeln mit Wasser als schweres krystallinisches weifses Pulver zurückbleiben. Es wird kaum von kochender Salpetersäure angegriffen. Spec. Gewicht bei 17,5° 5,828; Mol.-Vol. 42. Der durch Fällen einer Samariumlösung mit Natriumphosphat entstehende weifse amorphe Niederschlag läfst sich schwer auswaschen. Seine Zusammensetzung entspricht am ehesten der Formel $SmPO_4 . 2H_2O$. *Samarium-pyrophosphat* $SmHP_2O_7 . 3^1/_2 H_2O$ bildet sich beim Auflösen des Hydroxyds in Pyrophosphorsäure in kleinen körnigen, dicht gesäten Krystallen. *Samariummetaphosphat.* Ein Anhydrosalz $Sm_2O_3 . 5P_2O_5$ entsteht beim Eintragen von wasserfreiem Samariumsulfat in geschmolzene Metaphosphorsäure unter Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen und Behandeln des durch Bildung kleiner Krystalle weifs gewordenen Rückstands mit Wasser. Gelblich-weifses Pulver kleiner glänzender Krystalle, unlöslich in Wasser und kochender Salzsäure. Spec. Gewicht bei 28,8° 3,487; Mol.-Vol. 151,7. *Samariumvanadate.* Neutrale Samariumlösungen und metavanadins. Alkalien geben einen hellgelben vollkommen amorphen Niederschlag, gröfstentheils aus dem Orthovanadat des Samariums bestehend. Versetzt man eine Lösung von Natriumdivanadat mit Samariumnitrat, so fällt ein gelblicher amorpher Niederschlag, wahrscheinlich Orthovanadat, nieder, während aus der filtrirten Lösung beim freiwilligen Verdunsten sehr schöne Krystalle eines *rothen Salzes* $Sm_2O_3 . 5V_2O_5 . 28H_2O$ vom spec. Gewicht bei 17,6° 2,524, dem

Mol.-Vol. 698 und eines mehr gelben Salzes $Sm_2O_3 . 5V_2O_5 . 24H_2O$ vom spec. Gewicht 17,6° 2,624; Mol.-Vol. 644 erhalten werden. *Samariummolybdat* $Sm_2(MoO_4)_3$. Eine neutrale Lösung von Samariumnitrat giebt mit überschüssigem Ammoniummolybdat einen weifsen Niederschlag, welcher sich in ein schweres körniges Pulver umwandelt. Zur Darstellung krystallisirter Molybdate wurden die berechneten Mengen von Molybdänsäure und Samariumoxalat mit reinem Chlornatrium gemischt und in einem Platintiegel einige Stunden zur Hellrothgluth erhitzt. Nach dem Abkühlen blieben beim Behandeln mit Wasser 1) schwere violette sehr glänzende Krystalle und 2) feine mikroskopische Nadeln, 3) glänzende borsäureähnliche Blättchen, letztere nur in sehr geringer Menge zurück. Die beiden ersten Salze konnten durch Schlämmen von einander getrennt werden. Die schweren Krystalle waren *neutrales Samariummolybdat,* die helleren Nadeln ein Doppelsalz von *Natriumsamariummolybdat.* Das *Samariummolybdat* bildet kleine rhombische Octaëder von starkem Diamantglanz und einer dunkel violetten Farbe, welche durch eine Spur von reducirter Molybdänsäure verursacht ist. Spec. Gewicht annähernd 5,95. Das *Natriumsamariummolybdat* $SmNa(MoO_4)_2$ bildet nach der Trennung von dem neutralen Salz eine voluminöse wollige Masse kleiner mikroskopischer Nadeln von schmutzig violetter Farbe, welche jedoch beim gelinden Erhitzen an der Luft verschwindet. Spec. Gewicht 5,265 bei 18°. *Natriumsamariumwolframat* $Sm_4Na_6(WO_4)_9$ wurde schon von Högbom (1) beschrieben. *Samariummetawolframat* $Sm_2O_3 . 12WO_3 . 35H_2O$ entsteht bei der Zersetzung von Baryummetawolframat mit Samariumsulfat und Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure in topasgelben, gut ausgebildeten, leicht löslichen, aber nicht zerfliefslichen Krystallen. Spec. Gewicht bei 18,3° 3,994; Mol.-Vol. 941,9. *Samariumkaliumchromat* $SmK(CrO_4)_2 . 3H_2O$ fällt beim Versetzen einer Samariumnitratlösung mit neutralem Kaliumchromat (Kaliumdichromat fällt nicht) als schwerer

(1) JB. f. 1884, 397.

gelber Niederschlag aus, der sich bald in ein krystallinisches Pulver umwandelt. *Samariumformiat* $Sm(CHO_2)_3$. Weifses schweres krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in Wasser. Spec. Gewicht bei 20° 3,733; Mol.-Vol. 76,35. *Samariumacetat* $Sm(C_2H_3O_2)_3 . 4 H_2O$. Kurze Prismen oder tafelförmige Krystalle, mäfsig löslich in Wasser. Spec. Gewicht bei 15° 1,940; Mol.-Vol. 205,7. Das wasserfreie Salz hat das spec. Gewicht 2,208 bei 18,3°; Mol.-Vol. 148,1. *Samariumpropionat* $Sm(C_3H_5O_2)_3 . 3 H_2O$. Kleine topasgelbe rhombische Tafeln, mäfsig löslich in Wasser. Spec. Gewicht bei 13,2° 1,786; Mol.-Vol. 237; spec. Gewicht des wasserfreien Salzes 1,894 bei 14°; Mol.-Vol. 194,8. *Samariumäthylsulfat* $Sm(C_2H_5SO_4)_3 . 9 H_2O$. Grofse hellgelbe wohlausgebildete Krystalle, leicht löslich in Wasser, zersetzt sich bei 100 bis 110°. Spec. Gewicht bei 20,8° 1,879; Mol.-Vol. 365,6. *Samariumoxalat* $Sm_2(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$. Weifser käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. *Kaliumsamariumoxalat* $SmK(C_2O_4)_2 . 2^1/_2 (?) H_2O$ entsteht beim Fällen von Samariumnitrat mit neutralem Kaliumoxalat als weifser amorpher Niederschlag. *Samariumsuccinat* $Sm_2(C_4H_4O_4)_3 . 5 H_2O$ (bei 100° getrocknet $3 H_2O$) fällt beim Erwärmen einer mit Bernsteinsäure versetzten Lösung des Samariumacetats als weifses mikrokrystallinisches Pulver aus, wenig löslich in Wasser. *Samariumtartrat* $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 . 6 H_2O$ (bei 100° getrocknet $2 H_2O$) schweres körniges nicht krystallinisches Pulver. *Samariumcitrat* $Sm C_6H_5O_7 . 6 H_2O$ (bei 100° getrocknet $1 H_2O$) weifser nicht krystallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak. *Samariumpikrat* $Sm[C_6H_2(NO_2)_3O]_3 . 8 H_2O$. Die durch Auflösen von Samariumoxyd in Pikrinsäure erhaltene intensiv gelbe Lösung giebt beim Verdunsten zunächst ein orangegelbes schweres Oel, aus welchem sich kleine gelbe Nadeln absetzen, welche beim Erhitzen explodiren.

P. T. Clève (1) hat die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds auf die Hydrate der selteneren Erden* näher untersucht. Zur Darstellung wurden die Lösungen der Sulfate oder Nitrate

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 53.

der Erden mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt und mit frisch über Barythydrat destillirtem Ammoniak gefällt und die gallertigen Niederschläge unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung durch Decantiren ausgewaschen. Diese Niederschläge wurden im feuchten Zustande und über Schwefelsäure getrocknet analysirt. Der Sauerstoff wurde gewöhnlich ermittelt durch Auflösen der feuchten Niederschläge in verdünnter Schwefelsäure und Titriren des so gebildeten Wasserstoffhyperoxyds mittelst Chamäleonlösung. In einigen Fällen wurden auch die Niederschläge in eine Lösung von Eisenoxydulsalz und Schwefelsäure eingetragen und das unverändert gebliebene Eisenoxydul durch Chamäleon bestimmt. Das Wasserstoffhyperoxyd giebt nach beiden Methoden genau dieselben Resultate. Unter den untersuchten Peroxyden ergiebt das Cerperoxyd nach der ersten Methode nur halbsoviel Sauerstoff als nach der zweiten. Die Oxyde des *Yttriums*, *Lanthans*, *Samariums* und *Didyms* haben die Formel R_2O_3. Sie geben mit Wasserstoffhyperoxyd Peroxyde von der Zusammensetzung R_4O_9, d. h. sie nähern sich der Formel R_2O_5. Zirkon- und Ceroxyd haben die Formel RO_2, sie geben wie die Titansäure Peroxyde RO_3. Das Thoriumoxyd, das derselben Gruppe angehört, giebt ein Peroxyd R_2O_7; *Yttriumperoxyd* Y_4O_9, *Lanthanperoxyd* La_4O_9, *Didymperoxyd* Di_4O_9, *Samariumperoxyd* Sm_4O_9 gleichen vollständig den Hydraten der Oxyde. Das *Erbiumperoxyd* Er_2O_5 ist ein rosenrother Niederschlag. *Zirkoniumperoxyd* ZrO_3, obgleich aus dem Sulfat dargestellt, enthielt noch merkbare Mengen von Salpetersäure. Das *Cerperoxyd* CeO_3 bildet einen voluminösen, dem Eisenhydroxyd gleichenden Niederschlag. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Cerosulfat, wobei sich inactiver Sauerstoff entwickelt. Daher kommt es auch, dafs die directe Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds nur die Hälfte Sauerstoff ergiebt, als die durch ein Eisenoxydulsalz vermittelte. Das *Thoriumperoxyd* Th_2O_7 fällt auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu dem Sulfat zuerst als weifser Niederschlag, der noch Schwefelsäure enthält; fügt man Ammoniak hinzu, so erhält man es schwefelsäurefrei. Man kann die

beschriebenen Verbindungen als Peroxyde der seltenen Erdmetalle ansehen. Es ist jedoch auch möglich, daſs es nur Hydrate sind, welche Wasserstoffhyperoxyd an Stelle des Wassers einschlieſsen.

Auch Lecoq de Boisbaudran (1) hat die *Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die Oxyde des Cers und Thoriums* näher untersucht. Die Bestimmung des aufgenommenen, den in den Oxyden Ce_2O_3 und ThO_2 enthaltenen Betrag übersteigenden Sauerstoffs geschah nach zwei Methoden. Erstens durch Eintragen der frisch bereiteten gut gewaschenen Peroxyde in ein Gemenge von Salzsäure, Jodkalium und Schwefelkohlenstoff und colorimetrische Vergleichung der Färbung des letzteren mit titrirten Jodlösungen; zweitens durch Behandeln der Peroxyde mit Salzsäure, Jodkalium und Stärkekleister und Titriren des Jods mit Natriumsulfit. Wird Cersulfat mit einem kleinen Ueberschuſs von Ammoniak versetzt und dann zu Wasserstoffhyperoxyd hinzugesetzt, so erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung CeO_3. Der disponible Sauerstoff in den mittelst Ceracetat und Wasserstoffhyperoxyd in der Hitze erhaltenen Niederschlägen ist niedriger als derjenige der durch die gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd resultirenden Niederschläge. Um *Cer* nachzuweisen gebraucht man die Methode, daſs man die Cerlösung mit Kaliumacetat übersättigt und nach Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd gelinde erhitzt, wodurch sich der ursprünglich weiſse Niederschlag orangeroth färbt. Manchmal kommt es jedoch vor, daſs diese Färbung nicht eintritt. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn man, nachdem man das Salz mit Salzsäure hatte kochen lassen, mit Wasser verdünnt, mit Alkaliacetat übersättigt, erhitzt und schlieſslich wieder abgekühlt hat, ehe man das Wasserstoffhyperoxyd hinzusetzt. Die orangerothe Färbung tritt aber mit Sicherheit ein, wenn man den Niederschlag mit Ammoniak befeuchtet und dann das Wasserstoffhyperoxyd hinzufügt. Das *Thoriumacetat* giebt in der Wärme

(1) Compt. rend. **100**, 605; Chem. News **51**, 148.

mit Wasserstoffhyperoxyd einen weifsen Niederschlag, welcher aus Jodiden Jod frei macht. Behandelt man ein *Thorium*salz mit Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd in der Kälte, so erhält man einen viel sauerstoffreicheren Niederschlag: Th_2O_7.

P. Didier (1) machte Mittheilung über das *Cer-* und *Lanthansulfür*. Das *Cersulfür* CeS (Ce = 94) erhielt Er durch Erhitzen von Ceroxyduloxyd in einer Porcellanröhre im Schwefelwasserstoffgas. Die Reaction beginnt unterhalb der Glasschmelzhitze. Das so dargestellte Sulfür bildet eine poröse Masse von zinnoberrother bis schwarzer Farbe, je nach der Temperatur, bei welcher es dargestellt wurde. Seine Dichte ist ca. 5,1. Es scheint unschmelzbar zu sein. Bei der Weifsgluth sintert es zu einem schwärzlichen Klumpen zusammen, welcher sich jedoch leicht zu einem schönen rothen Pulver zerreiben läfst. Es ist unveränderlich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, verbrennt aber bei Rothgluth zu Schwefeldioxyd und Ceroxyduloxyd. Wasser zersetzt es nur langsam und in der Wärme. Die verdünntesten Säuren, selbst Essigsäure, lösen es leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und ohne Abscheidung von Schwefel. Beim Eintragen in geschmolzene Schwefelalkalien erhält man eine halbgeschmolzene durchscheinende Masse von wechselnder Färbung, zersetzbar durch Wasser. Bei Anwendung von Schwefelnatrium erhält man eine grünliche Flüssigkeit, ähnlich derjenigen, welche auch eine Mischung von Eisensulfür und Schwefelnatrium liefert. Leitet man trockenen Schwefelwasserstoff über ein in einem Kohlenschiffchen schmelzendes Gemenge von Ceriumchlorür und Kochsalz, so kann man das Ceriumsulfür in rothen durchsichtigen Krystallen erhalten. Ganz analog wird das *Lanthansulfür* LaS dargestellt. Es unterscheidet sich von dem Cersulfür nur durch seine gelbe Farbe und seine leichtere Zersetzbarkeit durch Wasser. — Zur Darstellung des wasserfreien *Cerchlorürs* $CeCl_2$ läfst Er (2) auf Ceroxyduloxyd, das sich in einem Kohlenschiffchen befindet, ein Gemenge

(1) Compt. rend. **100**, 1461. — (2) Compt. rend. **101**, 882; Chem. News **52**, 265.

von Chlor- und Kohlenoxyd bei hoher Temperatur einwirken und das Schiffchen in dem die Porcellanröhre erfüllenden Chlorkohlenoxyd erkalten. Man erhält derart das Cerchlorür als eine farblose oder schwach bernsteingelbe krystallinische Masse, welche leicht schmelzbar aber wenig flüchtig ist, begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und zerfließt, und sich in Wasser mit starker Wärmeentwicklung auflöst. Sauerstoff zersetzt es bei Rothgluth in Chlor und Ceroxyduloxyd. Fügt man vorher dem Chlorür Kochsalz hinzu, so erhält man das Oxyd in Krystallen, welche dem quadratischen System anzugehören scheinen und ein metallisches Aussehen sowie leuchtend rothe Farbe besitzen, wenn sie bei hoher Temperatur dargestellt worden sind. Wasserdampf wirkt gleichfalls bei sehr hoher Temperatur unter Bildung des Oxyds und Entwicklung von Salzsäure ein. Wenn man aber dessen Wirkung dadurch abschwächt, daß man ihn mit Stickstoff gemengt über eine geschmolzene Mischung von Cerchlorür und Kochsalz leitet, so erhält man nach dem Waschen mit Wasser ein *Ceroxychlorid* $Ce_3O_2Cl_2$ in glimmerartig schillernden silberglänzenden Blättchen. In der schmelzenden Masse gelöst, oder im amorphen Zustand besitzt es eine schwach violette Farbe. Dieses Oxychlorid bildet sich immer, wenn ein Ceroxyd und Salzsäure, oder das Cerchlorür bei hoher Temperatur mit Wasserdampf zusammentreffen. Wenn jedoch gleichzeitig Sauerstoff einwirken kann, so entsteht nur das Oxyd. Daher kommt es, daß das Oxychlorid von verschiedenen älteren Chemikern sehr verschieden beschrieben worden ist. Verdünnte Säuren lösen leicht das Oxychlorid. An der Luft erhitzt wandelt es sich unter Entwicklung von Salzsäure in Ceroxyduloxyd um. (Bei diesen Versuchen hatte Er häufig bemerkt, daß die Wände der Porcellanröhre, welche mit dem Cerchlorür in Berührung waren, sich mit Krystallen bedeckten, welche in Wasser unlöslich waren und aus einem *Cersilicat* bestanden). Erhitzt man ein Gemenge von *Kieselsäure* und überschüssigem *Cerchlorür* in einem Platinschiffchen in einer wenig oxydirenden Atmosphäre, so verflüchtigt sich der gröſste Theil der Kieselsäure als Siliciumchlorid

und in dem Schiffchen bleiben mit dem Ueberschufs des Cerchlorürs lange farblose, in Wasser unlösliche Nadeln zurück, welche auf das polarisirte Licht einwirken und aus einer *Doppelverbindung des Cersilicats mit Cerchlorür* von der Zusammensetzung $SiO_2 . 2 CeO . 2 CeCl_2$ bestehen. Dieses Chlorosilicat verändert sich wenig unter Wasser, bräunt sich aber in Folge weitergehender Oxydation rasch an der Luft. Es ist innig gemengt mit den Blättchen des oben beschriebenen Oxychlorids. Um die fast vollständige Umwandlung der Kieselsäure in Siliciumchlorid zu umgehen, mufs man die Menge des Cerchlorürs vermindern, aber da dadurch die Masse an Schmelzbarkeit einbüfst, so ist es vortheilhaft vom *Ceroxychlorid* auszugehen und als Schmelzmittel Kochsalz oder Chlorcalcium anzuwenden. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man ein wohl definitirtes *Cersilicat* $2 CeO . SiO_2$ analog dem Peridot. Es krystallisirt in Prismen, welche energisch auf das polarisirte Licht einwirken, ein spec. Gewicht von ca. 4,9 besitzen und von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure je nach ihrer Concentration mehr oder weniger energisch angegriffen werden.

L. Ehrlich (1) machte einige Angaben über die Gewinnung von *Gallium*. Bei der Elektrolyse einer alkalischen galliumhaltigen Lösung scheidet sich das Metall an der negativen Elektrode, besonders an den Ecken, in feinen Nadeln ab, während die beiden Seiten der Platte sich mit einem Metallschwamm bedecken. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol konnte das Metall in der Nähe einer Flamme in kleinen Kügelchen geschmolzen werden, welche einen viel schöneren Glanz als Quecksilber besafsen.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat verschiedene Legirungen des *Galliums und Indiums* dargestellt. Dieselben zersetzen nicht merkbar das Wasser und werden selbst von verdünnter Salzsäure nur langsam angegriffen. Ihre Schmelzpunkte sind schwierig zu bestimmen, weil von dem Punkt an, bei welchem

(1) Chemikerzeitg. 1885, 78; Chem. News **51**, 115, vgl. auch G. Kunert Chemikerzeitg. 1885, 1826. — (2) Compt. rend. **100**, 701.

sich die ersten Zeichen der Schmelzung zeigen, das Flüssigwerden allmählich zunimmt und das Metall mehr oder wenig lang teigig bleibt. Die Legiruug 2 In + Ga (in Gewichten 227 In und 69,9 Ga) ist weifs, körnig, leicht mit dem Messer zu schneiden; es fängt bei 46° an weich zu werden, giebt deutliche Zeichen von Schmelzung bei 56°, bildet bei 63° eine weiche Paste und scheint erst gegen 75 bis 80° vollständig geschmolzen zu sein. — Die Legirung In + Ga (in Gewichten 113,5 In und 69,9 Ga) ist auch weifs, viel weniger dicht als die vorhergehenden, hart bei 16°, beginnt bei 16,5° zu schmelzen, wird halb weich bei 35°, crêmeartig bei 45° und bildet erst gegen 60 bis 80° eine noch etwas zähe Flüssigkeit. — Die Legirung In + 2 Ga ist weifs, teigig, weich, erhärtet in Berührung mit Gallium und läuft noch blauer an als die vorhergehende. — Die Legirung In + 4 Ga ist ziemlich weifs und wird hart und bläulich wie Gallium in Berührung mit einer Spur dieses Metalls; bei 16,9° ist die Schmelzung schon sehr vorgeschritten, obgleich die Masse immer noch teigig bleibt. Ganz geschmolzen ist sie erst gegen 50°.

L. Troost (1) hat zur Entscheidung der Frage, ob das *Thoriumoxyd* der Formel ThO (Th = 116,2), oder der heutzutage angenommenen ThO_2 (Th = 232,4) entspricht, Verbindungen des Thoriums mit Säuren auf trockenem Wege darzustellen versucht und zunächst ein krystallisirtes *Metaphosphat des Thoriums* beschrieben. Wenn man wasserfreies Thoriumchlorid auf überschüssige, im Schmelzen erhaltene Metaphosphorsäure einwirken läfst, so erhält man in Wasser unlösliche Krystalle in Form quadratischer Tafeln vom spec. Gewicht 4,08 bei 16,4°. Sie wirken merkbar auf das polarisirte Licht, gehören dem orthorhombischen System mit zwei sehr genäherten Axen an und zeigen daher keine Analogie mit dem Metaphosphat der Kieselsäure (2). Auch ihre Zusammensetzung $ThO_2 . 2 P_2O_5$ ist eine andere als die der Kieselsäureverbindung $SiO_2 . P_2O_5$.

(1) Compt. rend. **101**, 210. — (2) JB. f. 1883, 321.

H. Vater (1) hat künstlichen *Eisenglanz*, welcher sich in den Fugen der Feuerzüge von *Sulfatöfen* in Folge des pyrit- und chlornatriumhaltigen Brennmaterials gebildet hatte, krystallographisch untersucht. Die Krystalle gleichen in Farbe, Undurchsichtigkeit u. s. w. den natürlichen, sind meist sehr unvollkommen ausgebildet und zu schüppigen Aggregaten vereinigt. In einzelnen Fällen zeigen sich die Krystalle besser entwickelt und zeigen dann die Combination 0 P, R, $^4/_3 P_2$.

Scheurer-Kestner (2) theilte Versuche über die Einwirkung des *Eisenoxyds auf Sulfate* bei hoher Temperatur mit. Erhitzt man zur Weifsgluth ein Gemenge von 2 Thln. *Gyps* und 1 Thl. Eisenoxyd, so wird aller Schwefel ausgetrieben. Die geschmolzene Masse löst sich in schwachen Säuren, sogar in Essigsäure, welche ihr allen Kalk und kleine Mengen Eisen entzieht. Der Schwefel entweicht im ersten Augenblick als Schwefelsäureanhydrid, hierauf als schweflige Säure, herrührend von der Zersetzung des ersteren. Er versuchte die Reaction dadurch zu erniedrigen und Schwefelsäureanhydrid zu erhalten, dafs Er Schmelzmittel hinzubrachte. Am besten wirkte in dieser Beziehung der Flufsspath. Mit einem Gemisch gleicher Theile Gyps, Eisenoxyd und Flufsspath erhielt er reichliche Mengen von Schwefelsäureanhydrid und nur wenig schweflige Säure. Ein Uebelstand ist nur der, dafs selbst die besten Tiegel der geschmolzenen Masse nicht widerstehen. Das *schwefels. Blei* zersetzt sich bei weniger hoher Temperatur als der schwefels. Kalk. Das *Magnesiumsulfat* verhält sich wie der Gyps. Ohne zu schmelzen giebt es nur schweflige Säure und Sauerstoff. Mit *Baryum-* und *Strontiumsulfat* ist die Reaction schwer zu erhalten.

A. Piccini und F. Marino-Zuco (3) haben die Einwirkung der *Nitrite auf neutrale Ferrosalze* untersucht. Während aus der Lösung eines salpetrigen Salzes durch Einwirkung von

(1) Zeitschr. Kryst. **10**, 391. — (2) Bull. soc. chim. [2] **43**, 8. — (3) Ber. 1885, Ref. 175; Ausz. aus Atti d. Acc. d. Linc. Rdcf. 15 bis 19; Gazz. chim. ital. **15**, 475.

überschüssigem Eisenchlorür der Stickstoff vollständig in der Form von Stickoxyd entwickelt wird (1), bleibt, wenn man statt eines Ueberschusses nur die zur Zersetzung gerade nöthige Menge des Ferrosalzes anwendet, ein Theil des Stickstoffs zurück, und zwar steht diese Menge des Stickstoffs zu derjenigen, welche sich als Stickoxyd entwickelt, in dem Verhältniſs von 1 : 5, indem das gebildete Eisenoxyd ein *basisches Nitrat* in Form eines ockerartigen Pulvers der Formel $2 Fe_2O_3 . N_2O_5$ bildet. Die Zersetzung des entweder durch Wechselwirkung zwischen Eisenchlorür und Silbernitrit, oder Ferrosulfat und Baryumnitrit gebildeten Ferronitrits erfolgt daher nach der Gleichung : $6 Fe(NO_2)_2 = 10 NO + Fe_2O_3 + Fe_4N_2O_{11}$. — Sie erwähnen ferner noch die Thatsache, daſs Baryumnitritlösung auf Lackmus- oder Curcumapapier nicht einwirkt, daſs aber das Papier beim Trocknen deutlich alkalische Reaction zeigt. — Ein reines *Ferrosulfat*, welches sich in gut verschlossenen Gefäſsen Jahre lang hält, wird gewonnen, wenn man dünnen Eisendraht in reiner verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Lösung heiſs filtrirt, das Filtrat unter plötzlichem Abkühlen stark schüttelt und das erhaltene Pulver mit 50 procentigem Alkohol wascht und zwischen Filtrirpapier trocknet.

G. Neumann (2) hat eine Reihe von *Doppelsalzen des Eisenchlorids mit andern Metallchloriden* dadurch dargestellt, daſs Er Eisenchlorid in starker Chlorwasserstoffsäure auflöste und in die heiſse Lösung dasjenige Metallchlorid, welches das Doppelsalz bilden sollte, eintrug. Nach dem Filtriren durch Glaswolle und Erkalten krystallisirt die gewünschte Verbindung sofort schön heraus. Auf diese Weise gelang es Ihm, *Verbindungen des Eisenchlorids mit den Chloriden des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums, Magnesiums und Berylliums* zu erhalten. Sie besitzen die allgemeine Formel $Fe_2Cl_6 . 4 MCl . 2 H_2O$, bilden deutlich erkennbare, dem regulären System angehörende Krystalle, meist Octaëder oder Rhombendodekaëder und sind alle mehr oder weniger hygroskopisch, besonders das Magnesiumsalz.

(1) JB. f. 1881, 1168. — (2) Ber. 1885, 2890.

Doppelsalze des Eisenchlorids mit den Chloriden des Natriums, Lithiums, Baryums, Strontiums, Zinks, Cadmiums, Blei's, Silbers, Mangans konnte Er nicht erhalten.

A. Gorgeu (1) hat krystallisirtes *Kobaltoxyd* Co_3O_4 durch Ueberleiten von feuchter Luft über geschmolzenes Kobaltchlorür in demselben Apparate und auf demselben Wege dargestellt, auf welchem Er (2) künstlichen Hausmannit erhalten konnte. Das Kobaltchlorür wird durch den Wasserdampf unter Salzsäureentwicklung zersetzt und das Kobaltoxydul gleichzeitig durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. Sorgt man dafür, daſs die Temperatur nie über Kirschrothgluth steigt, so hat das entstandene Oxyd genau die Zusammensetzung Co_3O_4, aber da bei dieser Temperatur das Kobaltchlorür fast gar nicht verdampft, so erhält man nur sehr kleine Krystalle. Man kann dieselben bedeutend gröſser erhalten, wenn man die Temperatur bis zur hellen Kirschrothgluth steigert; nachdem man vorher dafür gesorgt hat, daſs die oberen Wände des Tiegels doppelt so dick als die unteren sind, damit die Region, in welcher sich die Krystalle ansetzen, nicht bis zur Kirschrothgluth erhitzt wird. Das beste Mittel um schöne Krystalle zu erhalten besteht wie beim Hausmannit darin, daſs man auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sich reichliche Dämpfe des Chlorürs entwickeln und daſs man während einer Dauer von 4 bis 6 Stunden von Zeit zu Zeit von dem Kobaltsalz hinzufügt, um die verflüchtigten oder zersetzten Theile zu ersetzen. Ueber der geschmolzenen Masse hat sich danach an der Wand des Porcellantiegels ein Ring von schönen glänzenden und meſsbaren Krystallen gebildet, welche durch Waschen mit siedendem Wasser leicht chlorfrei erhalten werden. Ihre Zusammensetzung nähert sich um so mehr der Formel Co_3O_4, je niedriger die Temperatur war, bei welcher sie entstanden sind. Gewöhnlich enthalten sie 24 bis 24,5 Proc. Sauerstoff, statt 26,5, welche die Theorie verlangt. Das reine krystallisirte Kobaltoxyd Co_3O_4 verliert, wenn es bis zur lebhaften Rothgluth erhitzt wird, allmählich Sauerstoff und hinter-

(1) Compt. rend. **100**, 175. — (2) JB. f. 1883, 1842.

läfst fast reines Kobaltoxydul. Dieses dagegen nimmt beim Erhitzen bis zur Kirschrothgluth an der Luft langsam Sauerstoff auf. — Nach E. Bertrand sind die Krystalle Quadratoctaëder, deren Winkel sehr verschieden von denen des Hausmannits sind. Die beiden analog zusammengesetzten Oxyde des Mangans und Kobalts sind daher nicht isomorph.

S. M. Jörgensen (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Kobaltammoniumverbindungen* fortgesetzt. Wie Er (3) vor Kurzem angegeben hatte, lassen sich die Roseokobaltsalze als Luteosalze betrachten, welche $2\,OH_2$ statt $2\,NH_3$ haben, und Er giebt nun die ausführlicheren Belege, welche jene eigenthümliche Analogie constatiren. *Roseokobaltnitrat* $(Co_2 . 10\,NH_3 . 2\,OH_2)(NO_3)_6$. Die beste Darstellungsweise ist die schon von Gibbs (4) angegebene. Zweckmäfsig werden 10 g Nitratopurpureonitrat mit 100 g Wasser und 25 ccm verdünntem Ammoniak auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles gelöst ist, und die filtrirte und wieder kalte Lösung durch einen grofsen Ueberschufs concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung mit Eis gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt mit eiskalter concentrirter Salpetersäure decantirt, mittelst einer verdünnteren Salpetersäure (2 Vol. Wasser, 1 Vol. Säure) auf das Filter gebracht und mit Weingeist säurefrei gewaschen. Ausbeute 9 g Roseonitrat. Das Salz verliert über Schwefelsäure nur Spuren hygroskopischen Wassers, bei 100° schon in einer Stunde sämmtliches Wasser, wodurch es in Nitratopurpureonitrat übergeht. Derselbe Uebergang, wenn auch viel langsamer, findet auch beim Aufbewahren des Roseonitrats statt. Das Roseonitrat löst sich bei 15° in 20 Thln. Wasser. Die Reactionen der Roseosalze wurden schon früher angegeben. Es sei hier nur bemerkt, dafs der mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Niederschlag nicht aus Roseosulfat, sondern aus Roseonitratsulfat besteht und dafs auch der Niederschlag mit Kieselflufssäure Salpetersäure enthält. Das *Roseokobaltnitratsulfat* $(Co_2 . 10\,NH_3 . 2\,OH_2)(NO_3)_2(SO_4)_2$

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 49 bis 93. — (2) JB. f. 1881, 248; f. 1879, 267; f. 1878, 278. — (3) JB. f. 1884, 412. — (4) JB. f. 1876, 251.

entsteht sowohl beim Fällen der Lösung des Roseonitrats mit verdünnter Schwefelsäure, als auch beim Erwärmen des Roseosulfats mit starker Salpetersäure. In letzterem Fall scheidet es sich beim Erkalten in gröſseren, jedoch nur mikroskopischen, diamantglänzenden hochrothen Octaëdern aus. *Roseokobaltnitratplatinchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)(NO_3)_2, 2 PtCl_6 . 2 H_2O$. Man erhitzt 3 g Nitratopurpureonitrat mit 150 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Salpetersäure schnell zum Sieden und läſst dasselbe einige Minuten andauern, filtrirt das Nitratonitrat, welches nach 24 stündigen Stehen sich ausgeschieden hat, ab und versetzt die Lösung mit 5 g Platinchlorid in 100 ccm Wasser, wodurch sich das Salz als deutlich krystallinischer, bräunlich-rother Niederschlag absetzt; oder man löst 2,5 g reines Roseonitrat in 150 ccm kalten Wassers und fällt wie oben mit Platinchlorid. Auf die letztere Weise wurde schon von Braun (1) dieses Salz dargestellt, die Salpetersäure aber darin übersehen und ihm daher die unwahrscheinliche Formel $3 (Co_2 . 10 NH_3 . Cl_6) . 4 PtCl_4 . 4 H_2O$ zugeschrieben. Neben Schwefelsäure verliert das Salz nur Spuren, bei 100° sind nach etwa 2 Stunden 2 Mol., nach 48 Stunden die übrigen 2 Mol. Wasser fortgegangen, wodurch es in Nitratopurpureoplatinchlorid übergegangen ist. *Roseokobaltchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Cl_6$ wird wie das Nitrat nur unter Anwendung concentrirter Salzsäure dargestellt. Durch Verlust des Wassers entweder beim Erhitzen oder beim Aufbewahren wird es in Chlorpurpureochlorid übergeführt. Dieser Uebergang erfolgt noch schneller als beim Nitrat. Gegen manche Reagentien verhält es sich wie das letztere, gegen andere dagegen eigenthümlich. Verdünnte Schwefelsäure und Kieselfluſssäure fällen nicht, Goldchlorid giebt einen Niederschlag von sechsseitigen Tafeln, gegen Wasserstoffplatinchlorid, Natriumplatinchlorid und -bromid, Quecksilberchlorid verhält es sich ganz anders als das Nitrat. *Roseokobaltplatinchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2) 3 PtCl_6 . 6 H_2O$ fällt als glänzender krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop

(1) JB. f. 1862, 205.

als quadratische und achtseitige dünne Tafeln erscheinend, der sich aber während des Zufiltrirens des Roseochlorids zu dem Natriumplatinchlorid verändert und in einen glänzend rothbraunen, weniger voluminösen Niederschlag von kurzen sechsseitigen Prismen verwandelt. Bei 100° verliert es nur 5 Mol. Wasser. Es löst sich unschwer in Wasser beim Erwärmen, die Lösung giebt mit Magnesiumsulfat sofort das Roseokobaltplatinchloridsulfat. Schichtet man die abgekühlte wässerige Lösung mit Weingeist, so scheidet sich ein weifser seideglänzender Niederschlag von dünnen achtseitigen Blättchen ab. Ein *zweites Platindoppelsalz* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Cl_2, 2 PtCl_6 . H_2O$ scheidet sich auf Zusatz von sehr concentrirten Platinchloridlösungen (4,5 g $PtCl_6H_2 . 6 H_2O$ in 20 ccm Wasser) zu Roseochloridlösungen (1 : 10) als rothbrauner krystallinischer Niederschlag ab, unter dem Mikroskop in wohlausgebildeten ziemlich kurzen Prismen erscheinend. Neben Vitriolöl verliert es nur Spuren, bei 100° alles Wasser und wird in Chloropurpureosalz übergeführt. Mit nicht zu viel Wasser übergossen geht Roseochlorid in Lösung und verwandelt sich in das platinreichere Doppelsalz. Ein *drittes Salz* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Cl_4, PtCl_6 . 2 H_2O$ wird aus salzs. Lösung auf Zusatz von Weingeist als ziegelrothes glänzendes Krystallpulver erhalten. Es bildet mikroskopische, scharf ausgebildete, sehr kurze, schief abgeschnittene Säulen oder rhombische Tafeln. Ueber Schwefelsäure verliert es nichts, bei 100° zuerst schnell 3 Mol., dann langsam vollends das letzte Mol. Mit Wasser zersetzt es sich wie das vorhergehende Salz. *Roseokobaltquecksilberchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Cl_4, 2 HgCl_2$ bildet sich aus sauren Lösungen auf Zusatz von Quecksilberchlorid als glänzend hochrother Niederschlag mikroskopischer kurzer Prismen. Bei 100° geht es nach längerem Verweilen in Purpureosalz über. Löst man es in salzs. Wasser, so krystallisirt das schon von Carstanjen (1) erhaltene Doppelsalz $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2) . 6 HgCl_2 . 2 H_2O$ heraus. *Roseokobaltbromid* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Br_6$ fällt auf Zusatz von

(1) De connubiis novis ammoniocobalticis, Berlin 1861.

Bromwasserstoffsäure zu der wässerigen Nitratlösung als hochrother Niederschlag mikroskopischer Octaëder. Aus verdünnteren Lösungen scheidet es sich als diamantglänzende rhombische Tafeln von 58° und 122° ab; es geht beim Erhitzen und längerem Aufbewahren in Purpureosalz über. Gegen manche Reagentien verhält es sich eigenthümlich. Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht *Roseokobaltbromidsulfat* ($Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Br_2, 2 SO_4$ als hochrother krystallinischer Niederschlag, aus Quadratoctaëdern bestehend. *Roseokobaltplatinbromid* ($Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)Br_2, 2 PtBr_6 . 2 H_2O$ erinnert nicht an das entsprechende Platinchloriddoppelsalz, sondern gehört wie das Roseochromplatinbromid (1) einer eigenen Reihe an. Es entsteht auf Zusatz von Natriumplatinbromid zu einer Roseobromidlösung als prächtiger Niederschlag von halbcentimeterlangen dunkelrothen Prismen, der Chromsäure gleichend. Ueber Schwefelsäure verliert es nur Spuren, bei 100° alles Wasser. Ein *zweites Salz* ($Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)3 PtBr_6 . 4 H_2O$ läfst sich kaum aus dem Roseobromid darstellen, dagegen gelingt seine Darstellung aus dem Roseochlorid, dessen Lösung man in Natriumplatinbromidlösung einfiltrirt. Es ist ein prachtvoll kupferglänzender zinnoberrother Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus quadratischen oder achtseitigen Tafeln besteht. Es verliert bei 100° 4 Mol. Wasser. *Roseokobaltjodid* ($Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)J_6$ wird als orangerother krystallinischer Niederschlag beim Fällen des Roseohydrats oder -carbonats mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Auswaschen mit Weingeist erhalten. Schwerer diamantglänzender dunkelrother Niederschlag von kleinen Octaëdern und unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln. Es löst sich in Wasser erheblich schwieriger als das Bromid und verhält sich gegen Reagentien meistens wie das Nitrat. Verdünnte Schwefelsäure fällt *Roseokobaltjodidsulfat* ($Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)J_2, 2 SO_4$. Kieselflufssäure giebt einen reichlichen feinvertheilten rothgelben Niederschlag, der aus mikroskopischen Octaëdern oder sechsseitigen Tafeln besteht und jodhaltig ist. Platinchlorid liefert

(1) JB. f. 1881, 239.

eine braune Lösung, die sich bald zersetzt. Ein Gemisch von Platinchlorid und verdünnter Schwefelsäure erzeugt einen metallglänzenden rothbraunen Niederschlag. Mit Goldchlorid im Ueberschufs tritt bald Zersetzung ein. Ist das Jodid im Ueberschufs, so entsteht ein schmutziggelber seideglänzender Niederschlag. Mit Goldchlorid und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine schwarze, deutlich krystallinische Fällung. *Rosekobaltsulfat.* Das *saure Salz* von Fremy (1) und Gentele (2) $3[(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2) 6 SO_4 H] . (Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2) 3 SO_4 . 3 H_2O$, dessen Existenz von Gibbs und Genth (3) bezweifelt worden war, erhielt Er, wenn 20 g basisches Kobaltcarbonat in der eben nöthigen Menge Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die filtrirte Flüssigkeit auf 100 ccm gebracht und in 200 ccm Ammoniakflüssigkeit eingegossen wird. Nach 48stündigem Durchleiten eines starken Luftstroms findet man die Gefäfswände mit kleinen braunrothen Krystallen $(Co_2 . 8 NH_3)(OH)_2, 2 SO_4 . 2 H_2O$ bekleidet, während das Filtrat dunkelschwarzbraun und fast undurchsichtig erscheint. Dasselbe wird unter Abkühlen mit Eis tropfenweise mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich ein nach Ozon riechendes Gas entwickelt und ein reichlich krystallinischer Niederschlag sich abscheidet, welcher durch Abgiefsen von der tief violett gefärbten Flüssigkeit getrennt, durch einen Trichter mit Platindrahtnetz trocken gesogen wird. Die Krystalle werden hierauf mit absolutem Weingeist aufgerührt, welcher aus der noch anhängenden Mutterlauge einen lilagefärbten Niederschlag abscheidet, der sich durch Schlämmen leicht von den Krystallen trennen läfst. Schliefslich werden sie mit absolutem Weingeist unter Saugen völlig säurefrei gewaschen und in einem Exsiccator neben Vitriolöl getrocknet. Weingeist von 95° zersetzt es allmählich in normales Salz und freie Schwefelsäure. Das frisch gefällte Salz zeigt die gewöhnliche Farbe der Roseokobaltsalze, und erscheint unter dem Mikroskop ausschliefslich als kleine rothgelbe, schlecht ausgebildete octaëdrische Krystalle; das nur 12 Stunden über Vitriolöl gestan-

(1) JB. f. 1852, 403. — (2) JB. f. 1856, 401. — (3) JB. f. 1857, 227.

dene Salz enthält noch 11 Mol. Wasser mehr, als oben angegeben ist. Dieselben verliert es nach längerem Liegen über Vitriolöl. Bei 100° geht noch ebensoviel Wasser fort, dabei finden aber weitergehende Veränderungen statt. Es ist leichter löslich als das normale; die Löslichkeit läfst sich jedoch nicht bestimmen, weil es durch Wasser zersetzt wird. Das *normale Sulfat* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)3 SO_4 . 3 H_2O$ erhielt Er wie Fremy, Gibbs und Genth in quadratischen, schwer löslichen Krystallen. Leicht lösliche Sulfate mit 3, 4 und 5 Wasser, wie sie Braun (1) und Vortmann (2) erhalten hatten, konnte Er in keinem Zustande erhalten, welcher ihre Reinheit verbürgte. Zur Darstellung des normalen Sulfats versetzt man eine Lösung des Roseocarbonats mit der berechneten Menge Schwefelsäure, verdunstet neben Vitriolöl, oder fällt das Salz mit Weingeist. Auch kann man das Salz durch Zersetzen des sauren Sulfats, oder als Nebenproduct bei der Darstellung von saurem Sulfatopurpureokobaltsulfat erhalten. Das lufttrockene Salz verliert sehr langsam 2,5 Mol. Wasser, bei 99° gehen 3 Mol. fort, in einem Luftstrom getrocknet verliert es 4 Mol., wobei es jedoch in Sulfatopurpureokobaltsulfat mit Spuren von Luteosulfat übergeht. Es löst sich ziemlich schwer in Wasser (1 Thl. löst sich bei 17,2° in 94,6 Thln., bei 20,2° in 83,5 Thln., bei 23° in 72,4 Thln. Wasser). Gegen mehrere Reagentien verhält es sich wie das Nitrat; mit Jodwasserstoffsäure entsteht jedoch Jodidsulfat, mit Wasserstoffplatinchlorid sogleich das *Sulfatplatinchlorid* als rothgelber, prächtig seideglänzender Niederschlag; Kieselflufssäure fällt nicht, viel concentrirte Salzsäure erst nach einiger Zeit einen geringen Niederschlag von Roseochlorid, das bald in Chlorpurpureochlorid übergeht. Kaliumchromat fällt nicht, sondern färbt die Lösung dunkler; nach mehrstündigem Stehen scheiden sich grofse rectanguläre unregelmäfsige Tafeln ab. Kaliumdichromat giebt erst beim Stehen einen voluminösen Niederschlag von undeutlichen Krystallwarzen. Wird das Roseokobaltsulfat längere Zeit auf 110° erhitzt, so verliert es 4,5 Mol.

(1) JB. f. 1866, 251. — (2) JB. f. 1877, 265.

Wasser und geht dabei zum Theil in Sulfatopurpureosulfat über, zum Theil aber hinterbleibt ein blauvioletter amorpher Rückstand eines *Doppelsalzes von Luteokobaltsulfat mit einem Octaminsulfat* $(Co . 8 NH_3)(SO_4)_3 . (Co_2 . 12 NH_3)(SO_4)_3 . 6 H_2O$. Dieser Umstand, sowie die Wahrnehmung, dafs das Roseosulfat über Schwefelsäure 2,5, bei 110° 4,5 Mol. Wasser verliert, deutet darauf hin, dafs die Formel desselben verdoppelt werden mufs. Das obige Doppelsalz, welches isomer mit Roseokobaltsulfat ist, verliert über Schwefelsäure alles Wasser, löst sich sehr schwer, zunächst unverändert, in kaltem Wasser mit violetter Farbe; bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ändert die Lösung ihre Farbe in gelbroth und enthält jetzt freies Luteosulfat, während Alkohol wieder das unveränderte Doppelsalz fällt. Dafs das Doppelsalz in der frischen kalten Lösung sich als einheitliches verhält, zeigt sein Verhalten gegen Platinchlorid, das einen grau bis bräunlichgrauen Niederschlag liefert, welcher unter dem Mikroskop aus verästelten kleinen Nadeln bestehend erscheint und daher von den mit Luteokobaltsulfat entstehenden goldgelben hexagonalen Tafeln vollkommen verschieden ist. Andere Reagentien trennen das violette Sulfat in Luteo- und Octaminsalz; Natriumpyrophosphat und Natriumquecksilberchlorid scheiden Luteosalze ab, während Natriumdithionat einen violetten, aus rhomboïdalen Tafeln bestehenden Niederschlag des Octaminsalzes erzeugt. Uebergiefst man das lufttrockene violette Sulfat mit concentrirter Salzsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser, so scheidet sich sogleich ein gelbes Salz in reichlicher Menge ab, während die Flüssigkeit blauviolett erscheint und beim Stehen unter Entfärbung blauviolette Octaëder des Octaminchlorids absetzt. Das violette Sulfat löst sich ferner in concentrirter kalter Schwefelsäure und aus dieser Lösung setzen sich beim Zutropfen von concentrirter Salzsäure unter Abkühlung, so lange noch Aufschäumen stattfindet, nach 24 Stunden grüne prismatische Krystalle von *Praseokobaltchlorid* oder *-chloridsulfat* ab, während die obenstehende Flüssigkeit Luteosulfatchlorid enthält. — *Roseokobaltsulfatplatinchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)(SO_4)_2PtCl_6$ scheidet sich in glänzend rothgelben sechsseitigen

Tafeln ab, welche bei 100° nur Spuren von Wasser verlieren. Die zwei zur Constitution gehörenden OH_2 enthalten, wie Er anschliefsend daran bemerkt, auch das *Roseochromsulfatplatinchlorid* und das *Roseorhodiumsulfatplatinchlorid*. — *Roseokobaltsulfatgoldchlorid* $(Co_2 . 10NH_3 . 2OH_2)(SO_4)_2, (AuCl_4)_2$ ist ein orangerother, ziemlich grofs krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop als rectanguläre Prismen erscheinend. *Roseokobaltsulfatgoldbromid* $(Co_2 . 10NH_3 . 2OH_2)(SO_4)_2, (AuBr_4)_2$ scheidet sich in metallglänzenden broncebraunen Nadeln ab, unter dem Mikroskop rectangulär und häufig staurolithartig verwachsen aussehend. *Roseokobaltorthophosphate* : a) *basisches* $(Co_2 . 10NH_3 . 2OH_2)(OH)_2(PO_4H)_2 . 2H_2O$. Erwärmt man Nitratopurpureokobaltnitrat mit 50 ccm Wasser und 50 ccm verdünntem Ammoniak bis alles gelöst ist und versetzt das kirschrothe Filtrat mit phosphors. Natron, so scheidet sich im Verlauf von 24 Stunden in dem Mafse, als das Ammoniak verdunstet, das obige Salz in centimeterlangen, gerade abgeschnittenen glänzenden dunkelrothen Prismen ab, welche bisweilen kreuzweise verwachsen und in Wasser fast unlöslich sind. Neben Vitriolöl verlieren sie ziemlich langsam 4 Mol. Wasser. Man könnte hieraus schliefsen, dafs das Salz ein normales $(Co_2 . 10NH_3 . 2OH_2)(PO_4)_2 . 4H_2O$ wäre, da es aber schon in der Kälte aus Chlorammonium Ammoniak austreibt, so ist es wahrscheinlicher, dafs es zu derselben Reihe basischer Salze gehört, wie das früher (1) beschriebene Erythrochromdithionat; b) $^2/_3$ *gesättigtes* $(Co_2 . 10NH_3 . 2OH_2)(PO_4H)_3 . 4H_2O$. Reibt man Chlorpurpureokobaltchlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat zusammen und versetzt die so erhaltene Lösung von Roseocarbonat mit der berechneten Menge 10 procentiger Phosphorsäure, so erhält man nach mehrtägigem Stehen einen grofskrystallinischen Niederschlag des obigen Salzes. Neben Schwefelsäure verliert es nur Spuren, bei 100° 5 Mol. Wasser, indem es sich verändert. Wird das entwässerte Salz mit wenig Wasser übergossen, so zerfliefst es zu einem dunkelvioletten, fast schwarzen Syrup, der sich in mehr Wasser gröfsten-

(1) JB. f. 1882, 320.

theils mit blauvioletter Farbe auflöst. Beim Kochen mit Salzsäure wird es fast vollständig als Chlorpurpureochlorid gefällt. Das nicht getrocknete Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, in welchem das ungelöste zu einer klebrigen, röthlich-braunen Masse schmilzt, welche beim Erkalten spröde und hellroth wird. Hierin verhält sich das analoge Rhodiumsalz und das entsprechende Luteokobaltsalz ähnlich. *Roseokobaltpyrophosphate* : a) *Natriumroseokobaltpyrophosphat* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)(P_2O_7Na)_2 . 23 H_2O$. Dieses Salz ist zuerst von Braun (1) dargestellt, später von Gibbs (2) untersucht und zuletzt noch gleichzeitig mit Jörgensen (3) von Porumbaru (4) beschrieben worden, welche es jedoch als Purpureosalz betrachteten und den Natriumgehalt übersahen. Mit pyrophosphors. Kali entsteht dieses Salz nicht. Versetzt man eine Lösung von Roseosulfat mit pyrophosphors. Natron, so entsteht zuerst ein amorpher Niederschlag, der sich im überschüssigen Natriumpyrophosphat leicht auflöst, um beim Schütteln in der Gestalt des obigen krystallinischen Doppelsalzes zu erscheinen. Kaliumpyrophosphat liefert auch den amorphen Niederschlag, der sich gleichfalls im Ueberschufs von pyrophosphors. Kali löst; diese Lösung scheidet aber ein krystallinisches Salz nicht mehr ab: erst auf Zusatz von Chlornatriumlösung wird das Natriumdoppelsalz in seiner gewöhnlichen Gestalt erhalten; b) *normales Pyrophosphat* $2(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)(P_2O_7)_3 . 12 H_2O$; auch dieses Salz ist gleichzeitig von Ihm (3) und Porumbaru (4) untersucht worden. Die frühere Angabe, dafs das Salz verwittert, ist nicht richtig; es wird nur beim Waschen mit Wasser angegriffen und scheint daher nach dem Trocknen verwittert zu sein. Neben Schwefelsäure verliert es 6 Mol. Wasser. Dadurch erklärt sich die von Porumbaru (4) für dasselbe aufgestellte Formel $2(Co_2 . 10 NH_3) . (P_2O_7)_3 . 11 H_2O$. Bezüglich des *Roseokobaltoxalats* $(Co_2 . 10 NH_3 . 2 OH_2)(C_2O_4)_3 . 4 H_2O$ kann Er die Angaben von Gibbs und Genth durchaus bestätigen. *Roseokobaltkobaltidcyanid* $(Co_2 .$

(1) JB. f. 1862, 205. — (2) JB. f. 1875, 213. — (3) JB. f. 1881, 255. — (4) JB. f. 1880, 325; f. 1881, 256.

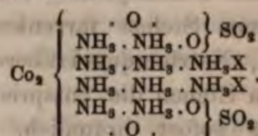
$10NH_3 . 2OH_2)Co_2(CN)_{12}$ entsteht beim Versetzen einer Roseosalzlösung mit Kobaltidcyankalium in schön krystallisirtem Zustand; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Es enthält aufser den 2 Mol. Constitutionswasser kein Krystallwasser, wie Gibbs und Genth (1), Braun (2) und Christensen (3) annehmen, indem es sich bei längerem Trocknen vollständig zersetzt. Das gleiche gielt auch für das *Roseochromkobaltidcyanid*, für welches von Christensen (3) gleichfalls 3 Mol. Wasser angenommen wurden. Auch das *Roseochromchromidcyanid* und das *Roseorhodiumkobaltcyanid* enthalten nur die zur Constitution gehörenden 2 Mol. Wasser.

Derselbe (4) hat ferner *Sulfatopurpureokobaltsalze* dargestellt. Behandelt man Chlorpurpureokobaltchlorid mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es zunächst in Chlorpurpureosulfat übergeführt. Erwärmt man aber, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, 4 Stunden auf dem Wasserbade, so wird auch das Chlorosulfat unter Austritt von Salzsäure zersetzt. Man verdünnt dann mit Wasser, dampft auf dem Wasserbade ein, bis nichts mehr fortgeht, und verdünnt wieder mit 2 Vol. Wasser. Nach eintägigem Stehen scheidet sich das gesuchte Salz als glänzende rectanguläre Krystalltafeln von eigenthümlich violettrother Farbe ab, welche mit Weingeist in der S. 505 angegebenen Weise behandelt werden. Das *saure Sulfatopurpureokobaltsulfat* $(Co_2 . 10NH_3)(SO_4)_2, 2SO_4H . 4H_2O$ bildet helle rectanguläre Tafeln, bisweilen mit einer oder zwei abgeschnittenen Ecken. Bei 100° verliert das Salz 3 Mol. Wasser, bei 110° vollends den Rest. Es ist das gleiche Salz, welches schon von Gibbs und Genth beschrieben wurde. Wird das Salz in kaltem Wasser gelöst und einige Tage mit kohlens. Baryt digerirt, so erhält man ein carmoisinrothes Filtrat, welches alkalisch reagirt und nach Neutralisation mit Säure die Reactionen der Sulfatopurpureosalze zeigt. Erwärmt man das Salz einige Zeit mit halbverdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad, so geht es in Chlor-

(1) JB. f. 1857, 232. — (2) JB. f. 1862, 207. — (3) JB. f. 1881, 240. — (4) J. pr. Chem. [2] **31**, 262.

purpureochlorid über. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak geht es in basisches Roseosulfat über. In concentrirtem Ammoniak ist es fast nicht löslich. Das saure Sulfat löst sich in 25 Thln. Wasser. Die Lösung zeigt folgende Reactionen. Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure fällen auch im Ueberschufs zugesetzt nicht, wenig Weingeist scheidet aber die Sulfatosalze ab. Festes Jodkalium fällt sofort und fast vollständig orangerothes Sulfatojodid. Wasserstoffplatinchlorid fällt erst nach einigem Stehen farrenkrautähnliche Nadeln; Wasserstoffgoldchlorid, Natriumquecksilberchlorid fällen gleichfalls erst nach einigem Stehen die entsprechenden Doppelsalze. Ferrocyankalium fällt sofort bräunlich, aber nach einem Augenblick reagirt das Gemisch alkalisch. Natriumdithionat scheidet nach 24 Stunden centimeterlange Tafeln, Kaliumdichromat tiefrothe Nadeln ab. Ammoniumsulfid scheidet sogleich schwarzes Schwefelkobalt ab. Natriumpyrophosphat, Kobaltidcyankalium, Ammoniumoxalat, Jodkaliumlösung, Kieselflufssäure, phosphors. Natrium fällen auch nach 24stündigem Stehen nicht. *Normales Sulfatopurpureokobaltsulfat* $(Co_2 . 10NH_3)(SO_4)_2, SO_4 . H_2O$ scheidet sich aus der Lösung des sauren Sulfats in kaltem Wasser auf Zusatz von Weingeist als voluminöser violettrother krystallinischer Niederschlag ab, unter dem Mikroskop flache zugespitzte Nadeln zeigend. Es verliert über Schwefelsäure oder bei 100° nur $^1/_2$ Proc. hygroskopischen Wassers, löst sich leicht in Wasser mit tiefviolettrother Farbe und neutraler Reaction. Die Lösung giebt dieselben Reactionen wie die des sauren Sulfats, auch die sehr charakteristische mit Natriumpyrophosphat. Läfst man die Lösung neben Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich schöne dunkelrothe Prismen des Roseokobaltsulfats ab. Es läfst sich somit nicht umkrystallisiren. *Sulfatopurpureokobaltnitrat* $(Co_2 . 10NH_3)(SO_4)_2, 2NO_3$ scheidet sich beim Versetzen der Lösung des sauren Sulfats mit festem Ammoniumnitrat in Krystallwarzen ab. Das Salz ist etwas schwer löslich in kaltem Wasser mit violettrother Farbe. *Sulfatopurpureokobaltbromid* $(Co_2 . 10NH_3)(SO_4)_2, Br_2$. Loses violettrothes Krystallpulver, unter dem Mikroskop in sehr dünnen kleinen

Nadeln erscheinend; aus verdünnteren Lösungen schöne rectanguläre Tafeln. *Sulfatopurpureokobaltplatinchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3)(SO_4)_2, PtCl_6 . 2 H_2O$; prächtig orangerothe goldglänzende, mehrere centimeterlange farrenkrautähnliche oder grob gezahnte Aggregate, selten auch verzerrte rhombische Tafeln. Die Constitution dieser Sulfatopurpureokobaltsalze, welche zahlreiche Isomerien mit den übrigen Kobaltaminsalzen bilden, stellt Er durch folgende Formel dar:



G. Vortmann (1) hat sich noch weiter mit den *Kobaltammoniumverbindungen* (2) beschäftigt und Seine Untersuchungen hauptsächlich auf die zuerst bei der Einwirkung der Luft entstehenden *Oxykobaltamine* ausgedehnt. Zur Darstellung der von Fremy (3), später von Gibbs (4) untersuchten *Oxykobaltiake* wandte Er das von Letzterem modificirte Verfahren an, nach welchem man 20 g Kobaltnitrat, 20 g Ammoniumnitrat, 100 g Ammoniak vom spec. Gewicht 0,912 einträgt und durch die entstandene Lösung 10 Stunden lang Luft hindurchsaugt. Das so erhaltene *Oxykobaltiaknitrat* bildet ein dunkelbraunes, klein krystallinisches Pulver, welchem in Uebereinstimmung mit Fremy's Angaben die Formel $Co_2(NH_3)_{10}\left\{\begin{matrix} OH \\ O . OH \end{matrix}\right\}(NO_3)_4 . H_2O$ zukommt. Die Oxykobaltiake enthalten danach das sechswerthige Doppelatom Co_2, geben mit 4 Mol. einer einbasischeu Säure neutrale Salze; von den noch übrigen zwei Affinitäten des Kobaltammoniums ist die eine mit Hydroxyl, die andere mit dem Rest des Wasserstoffhyperoxyds OOH verbunden. Für die Gegenwart des letzteren führt Er folgende, auch dem Wasserstoffhyperoxyd zukommende

(1) Monatsh. Chem. 6, 404 bis 445; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 91, 1142. — (2) JB. f. 1877, 265; f. 1882, 298. — (3) JB. f. 1852, 403. — (4) JB. f. 1871, 309.

Reactionen als Beweise an. Angesäuerte Chamäleonlösung wird durch Oxykobaltiaksalze entfärbt; die Mischung von Eisenchlorid und Ferricyankalium giebt auf Zusatz von Oxykobaltiaksalzen Berlinerblau; angesäuerte Kaliumdichromatlösung wird reducirt. Das salpetersaure Oxykobaltiak ist sehr unbeständig. Im Vacuum verliert es Wasser und geringe Mengen Ammoniak und nimmt eine cantharidengrüne Farbe an. Erhitzt man es auf 110°, so verliert es seinen Hyperoxydsauerstoff und 2 Mol. Ammoniak. Es entsteht aber nicht salpeters. Fuskokobaltiak, sondern dasselbe geht anscheinend unter Abscheidung von Kobalthydroxyd in Salze der Decaminreihe über. Uebergiefst man das durch Erhitzen auf 110° erhaltene Product mit Wasser, so geht ein Theil mit gelbbrauner Farbe in Lösung und daraus wird durch Salzsäure ein gelbbrauner Niederschlag gefällt, welcher identisch mit dem zuerst von Gibbs erhaltenen gelben (Roseo)*Kobaltdecaminchlorid* $(Co_2 . 10 NH_3)Cl_6 . 2 H_2O$ ist. Der in Wasser schwerer lösliche Theil hat eine dunkelbraune Farbe; beim Behandeln löst sich Kobalthydroxyd auf und es hinterbleibt ein gelber Rückstand, den man für ein Gemenge von Decamin- und Luteokobaltchlorid zu halten berechtigt ist. Die vom salpeters. Oxykobaltiak abfiltrirten Flüssigkeiten geben, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, nach 12 bis 24stündigem Stehen einen rothbraunen krystallinischen Niederschlag, der durch Wasser in Roseokobaltsulfat und ungelöst bleibendes basisches *Octaminsulfat* $(Co_2 . 8 NH_3)(OH)_2 (SO_4)_2 . 3 H_2O$ getrennt werden kann. Dieses Salz, das in rothbraunen Prismen krystallisirt zurückbleibt, unterscheidet sich von dem gleich zusammengesetzten Fremy'schen Fuskokobaltiaksulfat durch seine Unlöslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dafs es sich in concentrirter Salzsäure mit bräunlichgrüner Farbe löst, aus welcher Lösung Quecksilberchlorid ein braunes Doppelsalz fällt. Leitet man in die Lösung, aus welcher sich das Oxykobaltiaksalz abgeschieden hat, länger als zur Bildung desselben nöthig ist, Luft ein, so wird das Salz wieder zersetzt. Filtrirt man eine solche Lösung, so giebt

der auf dem Filter zurückbleibende schwarzbraune Niederschlag beim Digeriren mit concentrirter Salzsäure, indem sich Kobaltoxydhydrat löst, ein Gemenge von gelbem Decaminchlorid und Luteochlorid, während das röthlichbraun gefärbte ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure versetzt einen dunkelvioletten Niederschlag, nach längerem Stehen auch grüne Krystalle und Melanokobaltchlorid abschied. Es wurde mit dem doppelten Volum Alkohol versetzt, nach 24 Stunden von dem syrupösen Niederschlag decantirt und letzterer mit wenig kaltem Wasser versetzt, worin er sich leicht mit brauner Farbe löste. Eine Probe dieser Lösung gab mit Salzsäure einen Niederschlag, der aus rubinrothen und dunkelgrünen Nadeln bestand; letztere lösten sich leicht in Wasser zu einer blauvioletten Flüssigkeit, in welcher Salpetersäure keinen Niederschlag, Sublimatlösung eine blätterig-krystallinische Fällung hervorbrachte. Der Rest der wässerigen Auflösung wurde in das doppelte Volumen Alkohol eingetragen, wobei starke Trübung und auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure eine röthlichbraune flockig-käsige Abscheidung eines basischen *Kobalthexaminnitrats* $(Co_2 . 6 NH_3)(OH)_3(NO_3)_3 . 2 H_2O$ erfolgte. Die von dem syrupösen Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gefällt; beim Uebergiefsen des Niederschlags löste sich Roseokobaltchlorid, während grauschwarzes Melanochlorid zurückblieb. Bei der langsamen Zersetzung des salpeters. Oxykobaltiaks bildet sich hauptsächlich Luteokobaltnitrat, das sich in gelben blätterigen Krystallen abscheidet. In dem ammoniakalischen Filtrat wird auf Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol ein krystallinischer Niederschlag von Roseokobaltsulfat und auf weiteren Zusatz von Alkohol ein syrupförmiger von braunrother Farbe erhalten, der durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, bei der Analyse zu keiner passenden Formel führte. Er wurde wieder in Wasser gelöst, wobei ein geringer Rückstand hinterblieb, der an seinem Verhalten gegen Salzsäure und Sublimatlösung als das unlösliche basische Octaminsulfat erkannt wurde. Die davon abfiltrirte Lösung schied auf Zusatz

von überschüssiger concentrirter Salzsäure kleine schwarze Nädelchen von der Zusammensetzung $(Co_2 . 7NH_3)Cl_5 . H_2O$ ab. Diese Formel würde auf wasserhaltiges Melanochlorid passen; das schwarze Salz verhält sich jedoch wesentlich verschieden. Es besteht aus 12 mm langen kohlschwarzen Krystallen, welche sich in Wasser viel schwerer lösen. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen sehr schnell unter Bildung von Kobaltoxydulsalz und giebt mit Sublimatlösung nicht das für das Melanochlorid charakteristische, aus langen bräunlichen Nadeln bestehende Doppelsalz. *Schwefels. Oxykobaltiak* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2, 2SO_4 . 3H_2O$ bildet sich noch leichter als das Nitrat. 20 g krystallinisches Kobaltsulfat werden in wenig heifsem Wasser gelöst, die Lösung in 100 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht 0,912 eingetragen, bis zur vollständigen Lösung des Kobaltsalzes erwärmt, abgekühlt und Luft durchgesogen. Nach zwei Stunden ist die Oxydation beendet, worauf man sofort das gebildete Oxykobaltiak abfiltrirt; es zeigt dunkelbraune, nahezu schwarze Krystalle, welche auf 120° erhitzt Wasser, Ammoniak und den Hyperoxydsauerstoff verlieren. Dieselbe Zersetzung erleidet es auch, wenn es sich durch längeres Durchsaugen der Luft wieder zersetzt. *Salzs. Oxykobaltiak* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2Cl_4$ ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit schwieriger darzustellen. 20 g Kobaltchlorür werden in 50 g Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht 0,912 eingetragen, durch gelindes Erwärmen gelöst, abgekühlt, wobei sich Kobaltchlorürammoniak als blafsrothes Pulver abscheidet, und Luft eingeleitet, bis dieses vollkommen verschwunden ist. Die dunkelbraune Lösung wird nun mit Salmiak übersättigt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Das Oxykobaltiaksalz scheidet sich zuerst harzartig ab, beim Schütteln und Reiben mit einem Glasstab wird es jedoch in eine krümelige Masse verwandelt. Das salzsaure Oxykobaltiak geht über Schwefelsäure oder an der Luft sehr bald in ein bräunlichrothes Salz über, welches nur noch Spuren von Oxykobaltiaksalz enthält. Es unterscheidet sich durch einen Mindergehalt von 1 At. Sauerstoff von diesem und verliert leicht 2 Mol. Ammoniak,

wobei es wahrscheinlich in salzsaures Fuskokobaltiak übergeht. *Jodwasserstoffs. Oxykobaltiak* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2J_4$ bildet sich beim Versetzen einer oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit Jodkalium als schwer löslicher grüner, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, der durch Jodkaliumlösung ausgewaschen werden kann. Es ist das beständigste Oxykobaltiaksalz und wird erst durch viel Wasser unter Bildung eines flockigen basischen Salzes zersetzt. Verdünnte Säuren zerlegen es sofort unter Sauerstoffentwickelung und Jodabscheidung. Concentrirte Salpetersäure scheidet Jod aus und giebt beim Kochen nur Luteokobaltnitrat; verdünnte Salpetersäure giebt das grüne Nitrat der Maquenne'schen Reihe (1). Uebergiefst man ein Oxykobaltiaksalz mit Schwefelsäure (1 : 1),. concentrirter Salpeter- oder Salzsäure, so verlieren sie ihre braunschwarze Farbe und nehmen eine zinnoberrothe oder violette an, ohne dafs Sauerstoff entweicht. Diese Farbenänderung rührt von einem Uebergang der Oxykobaltiake in saure Salze her. *Saures schwefels. Oxykobaltiak* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2, 4SO_4H$ entsteht beim Eintragen des fein gepulverten neutralen Salzes in ein abgekühltes Gemenge gleicher Raumtheile concentrirter Schwefelsäure und Wasser. Es besitzt eine zinnoberrothe Farbe; an der Luft erleidet es bei 10 bis 13° keine Veränderung, steigt aber die Temperatur bis 20°, so wird es grün. Durch Wasser wird es sofort unter lebhafter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Kobaltoxydulsalz zersetzt. In ähnlicher Weise läfst sich auch ein *saures Oxykobaltiaknitrat* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2, 4NO_3 . HNO_3 . 2H_2O$ erhalten. Dasselbe zersetzt sich aber, sobald es trocken geworden ist, sehr bald. Noch leichter zersetzlich sind andere saure Salze. Läfst man Salzsäure auf salpeters. oder schwefels. Oxykobaltiak, oder Salpetersäure auf letzteres einwirken, so erhält man Verbindungen mit zweierlei Säuren, wie *salzsaures Chloridsulfat* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2, SO_4, Cl_2 . 4HCl$; *salpeters. Nitratsulfat* $(Co_2 . 10NH_3)O(OH)_2, SO_4(NO_3)_2 . 4HNO_3$ und

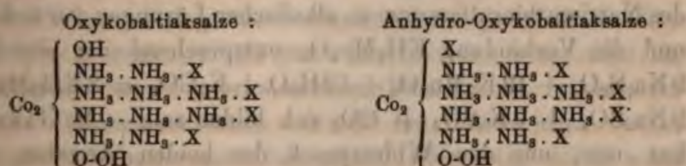
(1) JB. f. 1883, 364.

salzsaures Chloridnitrat $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)_2, (NO_3)_2, Cl_2 . 4 HCl$. Diese gemischten Salze besitzen eine bräunlich-violette Farbe und zersetzen sich im trockenen Zustande sehr rasch unter Grünwerden. Mit verdünnten Säuren geben die Oxykobaltiaksalze unter theilweiser Zersetzung grüne Salze, welche man sich aus den sauren Oxykobaltiaksalzen durch Austritt von Wasser entstanden denken kann. Er bezeichnet diese Salze als *Anhydrooxykobaltiake.* Von den Salzen dieser Reihe hat schon Maquenne (1) einige untersucht und für saure Salze der Oxykobaltiake gehalten. *Salpeters. Anhydrooxykobaltiak* $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)(NO_3), 4 NO_3 . H_2O$ erhält man stets bei der Einwirkung der Salpetersäure auf salpeters. Oxykobaltiak oder andere Salze dieser Reihe. Am besten trägt man das gepulverte Oxykobaltnitrat in ein Gemenge gleicher Vol. concentrirter Schwefelsäure ein, digerirt einige Zeit in der Kälte und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Beim Abkühlen scheidet es sich als blaugrauer, fein krystallinischer Niederschlag ab, der aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es bildet dann feine lange lauchgrüne Nadeln, welche in Wasser sich wenig mit grüner Farbe lösen, aber schon nach wenigen Minuten unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat sich zersetzen. Bei 110° verliert es aufser Wasser und Sauerstoff auch Ammoniak. *Salzsaures Anhydrooxykobaltiak* $(Co_2 . 10 NH_3) O(OH)Cl, Cl_4 . H_2O$ scheidet sich aus heifser salzsaurer Lösung in langen grünen Nadeln aus. Geringe Verunreinigungen mit Salzsäure bewirken, dafs das Salz sich beim Aufbewahren roth färbt. Diese Farbenänderung beruht wesentlich auf einer Reduction. Das rothe Salz entspricht dem Erythrochromchlorid; es besitzt die Zusammensetzung $(Co_2 . 10 NH_3)(OH)Cl, Cl_4$, und löst sich in Wasser mit rother Farbe. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure Purpureochlorid. Wird die salzsaure Lösung des Anhydrooxykobaltchlorids andauernd mit Salzsäure gekocht, so entsteht Purpureokobaltchlorid. Diese Reduction kann auch

(1) JB. f. 1883, 364.

durch andere Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Zinnchlorür, Eisenvitriol herbeigeführt werden, doch geht dieselbe meistens zu weit, bis zum Kobaltoxydulsalz. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das salpetersaure Oxykobaltiak entsteht zunächst das *Chloridnitrat* $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)Cl, Cl_2(NO_3)_2 . H_2O$ in lauchgrünen prismatischen Krystallen. Aufser diesem Salz existirt noch ein *chlorärmeres Salz* $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)Cl, (NO_3)_4 . H_2O$, welches man durch Fällen der salzsauren Lösung des Anhydrooxykobaltchlorids mit Salpetersäure erhält. *Quecksilberchloriddoppelsalz* $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)Cl, Cl_4 . 3 HgCl_2$ entsteht auf Zusatz von Sublimatlösung zu der salzsauren Lösung des Anhydrosalzes als dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag. *Platinchloriddoppelsalz* $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)Cl, Cl_4 . 2 PtCl_4 . 5 H_2O$ scheidet sich in grünlichgelben nadelförmigen oder prismatischen Krystallen ab. *Schwefels. Anhydrooxykobaltiaksalze* entstehen, wenn man eine kalt gesättigte Kaliumpermanganatlösung, der man das gleiche Vol. verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat, nach und nach mit schwefels. Oxykobaltiak versetzt, bis die rothe Farbe der Lösung verschwunden ist. Nach dem Aufkochen wird sofort filtrirt, worauf beim Erkalten sich lange prismatische Krystalle eines *sauren Sulfats* $2[Co_2 . 10 NH_3, O(OH)], 5 SO_4 . 2 H_2SO_4 . 2 H_2O$ abscheiden, welche beim Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure in ein *weniger saures Salz* $2[Co_2 . 10 NH_3, O(OH)], 5 SO_4 . SO_4H_2 . 3 H_2O$ und bei weiterem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Schwefelsäure in das *neutrale schwefels. Anhydrooxykobaltiak* $2[Co_2 . 10 NH_3, O(OH)], 5 SO_4 . 8 H_2O$ übergehen. Zu dessen Darstellung ist es jedoch vortheilhafter, von dem salpeters. Oxykobaltiak auszugehen, indem man dasselbe in ein abgekühltes Gemenge gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser einträgt, einige Zeit in der Kälte digerirt, der Flüssigkeit ein gleiches Vol. Wasser hinzufügt und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein saures Nitratsulfat aus, das beim Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat übergeht. Dasselbe besitzt eine hellergrüne Farbe als die sauren Salze und

ist wie diese in kaltem Wasser schwer löslich. Das als Zwischenproduct auftretende saure *Nitratsulfat* hat die Zusammensetzung $(Co_2 . 10 NH_3)O(OH)NO_3, 2 SO_4 . SO_4H_2 . H_2O$. Ein *Chloridsulfat* $(Co . 10 NH_3)O(OH)Cl, 2 SO_4 . 3 H_2O$ erhält man bei analoger Behandlung des salzsauren Oxykobaltiaks mit Schwefelsäure. *Chromsaures Anhydrooxykobaltiak* $2 [Co_2 . 10 NH_3, O(OH)], 5 Cr_2O_7 . 8 H_2O$ entsteht, wenn eine mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des salzsauren Anhydrooxykobaltiaks mit Kaliumdichromat versetzt wird, als gelbgrüner, schwer löslicher Niederschlag. — Als allgemeinere Resultate ergeben sich noch folgende: In den Oxykobaltiaken als auch in den Anhydrooxykobaltiaken ist die Atomgruppe -O-OH anzunehmen, was die Reduction von Kaliumpermanganat, -dichromat, Ferricyankalium beweist. In den Anhydrooxykobaltiaken sind die Säurereste nicht in gleicher Weise mit dem Oxykobaltammonium verbunden; von den fünf Säuerresten befinden sich je zwei an gleichartigen Stellen, das fünfte Radical scheint direct mit dem Kobalt verbunden zu sein. Beim Erhitzen über 100° werden sämmtliche Salze unter Abgabe von Ammoniak, Wasser und Hyperoxydsauerstoff zersetzt. Da hierbei mehr oder weniger leicht 2 Mol. Ammoniak fortgehen, so scheint es, dafs dieselben weniger fest gebunden sind, als die übrigen acht. Die Constitution dieser beiden Reihen von Salzen wird wahrscheinlich durch folgende Formeln ausgedrückt:



W. Diehl (1) machte einige Angaben über das reine *Mangan*. Man kann dieses Metall leicht durch Reduction seines Chlorids oder der Doppelchloride $MnCl_2 . 2 KCl$ oder $MnCl_2$.

(1) Ber. 1885, Ref. 658; Chem. Centr. 1885, 931; Ausz. aus Chem. Indust. 1885, 318.

2NaCl mittelst Natrium darstellen und erhält es dann als eine schwammförmige Masse, die bei der Weifsgluth noch nicht schmilzt. Auch durch *Elektrolyse* der erwähnten leicht schmelzbaren Doppelverbindungen läfst es sich erhalten. Er bediente sich dazu eines Porcellantiegels von etwa 100 g Inhalt, in welchem concentrisch ein zweiter kleiner mit durchstofsenem Boden eingehängt war; die negative Elektrode war eine Kohle und stand in der Mitte, die positive ein Kupferblech, welches um den mittleren Tiegel gebogen war. Erhält man nun die Masse durch eine Gaslampe im Flufs und verbindet die Elektroden mit vier Bunsen'schen Elementen, so schlägt sich das Mangan auf dem Kupfer je nach der Stromdichte in kleinen farnartigen Krystallen oder als dichtere Masse nieder. Das Metall stellt ein gelb angelaufenes, mehr oder weniger krystallinisches Pulver dar, welches beim Reiben schwachen Metallglanz annimmt und in Säuren leicht unter Wasserstoffentwickelung löslich ist. Es gelang nicht, selbst unter einer Decke von Kochsalz und Kryolith oder Flufsspath bei Weifsgluth das Metall zu einem Regulus zu schmelzen.

Nach den Untersuchungen von Stingl und Morawski (1) findet bei der Einwirkung von *Kaliumpermanganat auf Lösungen oxydirbarer Körper* unter Ausschlufs freier Mineralsäuren vollständige Oxydation statt und es entsteht hierbei die Verbindung $KH_3Mn_4O_{10}$, während nach den neueren Beobachtungen von Hönig und Zatzek (2) die vollständige Oxydation des Natriumthiosulfats nur in alkalischen Lösungen vor sich gehen und die Verbindung $KH_3Mn_3O_8$ entsprechend der Gleichung: $9 Na_2S_2O_3 + 12 K_2Mn_2O_8 + 12 H_2O + K_2CO_3 = 8 KH_3Mn_3O_8 + 9 Na_2SO_4 + 9 K_2SO_4 + CO_2$ sich bilden soll. — M. Gläser (3) hat nun, um den Widerspruch der beiden Angaben aufzuklären, die Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Natriumthiosulfat aufs Neue untersucht und gefunden, dafs auch nach Zusatz der durch die Gleichung geforderten Menge kohlens.

(1) JB. f. 1878, 275. — (2) JB. f. 1883, 1537. — (3) Monatsh. Chem. 6, 329; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 91, 969.

Kali's keine Kohlensäure entwickelt wird; daſs jedoch das bei der Zersetzung des Permanganats entstehende Kaliummanganit mit groſser Hartnäckigkeit kohlens. Kali zurückhält und daſs in Folge dessen der Kaliumgehalt bei den Analysen zu hoch ausfallen muſs. Seine weiteren Versuche zeigen ferner, daſs auch in der neutralen Lösung vollständige Oxydation des Natriumthiosulfats erfolgt, und daſs die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge am besten der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht. — M. Hönig (1) weist in einer Erwiderung darauf hin, daſs Zatzek und Er die Einwirkung des Permanganats auf Natriumthiosulfat nur bei gewöhnlicher Temperatur studirt haben, und daſs unter diesen Bedingungen die vollständige Oxydation nur in alkalischer Lösung erfolgt.

C. Hensgen (2) hat Seine Angaben über die von Ihm (3) dargestellten *Doppelsalze der Chromsäure mit Manganoxydul und Kali resp. Ammoniak* vervollständigt. Das *Mangankaliumchromat* $K_2CrO_4 . 2 MnCrO_4 . 4 H_2O$ erhält man durch Vermischen der Lösungen von neutralem Kaliumchromat und Mangansulfat und Auswaschen des entstandenen rothbraunen oder schwarzen Niederschlags mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchromat, bis in dem Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann. Man löst dann den feuchten Niederschlag in einer concentrirten heiſsen Chromsäurelösung und läſst die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz bildet dann ein Krystallpulver von braunvioletter Farbe, oder gröſsere blauschwarze, jodähnliche Krystalle. Die letzteren erhält man am besten, wenn man das Krystallpulver in zugeschmolzenen Röhren mit einer concentrirten Chromsäurelösung auf 180 bis 200° erhitzt. — Das *Manganoammoniumchromat* $(NH_4)_2CrO_4 . 2 MnCrO_4 . 4 H_2O$ erhält man auf ganz analoge Weise unter Anwendung von Ammoniumchromat. Es besitzt eine fast schwarze Farbe und zersetzt sich schon gegen 200°. Beim Erhitzen in der directen Flamme

(1) Monatsh. Chem. 6, 492. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 212. — (3) JB. f. 1884, 401.

findet eine schwache Explosion statt. Auch die durch Fällen der Alkalichromate durch Mangansulfat erhaltenen Niederschläge sind alkalihaltig; sie nähern sich umsomehr der Zusammensetzung der krystallisirten Doppelsalze, je gröfser der Ueberschufs des Alkalichromats ist.

Nach Ch. L. Bloxam (1) ist der beim Fällen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung eines Chromoxydsalzes mit phosphors. Natron entstehende Niederschlag im Wesentlichen das *normale Chromphosphat* $Cr_2(PO_4)_2$, welches nach dem Trocknen bei 100° noch ungefähr 5 Mol. Wasser zurückbehält.

H. Moissan (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Chromsäure* und *Chromsäureanhydrid* ausführlicher veröffentlicht. Die Beobachtung, dafs durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Chromsäureanhydrid *Chromoxychlorid* entstehe, ist noch in einer besonderen Mittheilung (4) enthalten.

G. Gore (5) hat die Versuche von Varenne (6), Einwirkung von *Fluorwasserstoffsäure* auf *Ammonium- und Kaliumdichromat* wiederholt, dabei aber weder beim Eindampfen solcher Gemische, noch beim Erhitzen der resultirenden *fluorchromsauren Salze* die Entwickelung eines Platin corrodirenden, eigenthümlich riechenden Gases (Fluor?) wahrgenommen.

Recoura (7) beschrieb eine *Chlorwasserstoffverbindung des Chromchlorürs*, welche man erhält, wenn in eine stark concentrirte Lösung von Chromchlorür ein trockener und sauerstofffreier Strom von Salzsäuregas unter Abkühlung eingeleitet wird. Nach einiger Zeit bildet sich ein mehr oder weniger tief blauer Niederschlag. Derselbe besteht je nach dem Gehalt der Lösung an Chromchlorür aus dem tief dunkelblauen Chlorür selber, oder aus einer heller gefärbten Chlorwasserstoffverbindung desselben. Fährt man mit dem Einleiten des Gases fort, so vermehrt sich zunächst der Niederschlag; in dem Moment, in welchem die Flüssigkeit mit Gas gesättigt ist,

(1) Chem. News **52**, 194. — (2) Ann. chim. phys. [6] **5**, 568. — (3) JB. f. 1884, 401. — (4) Bull. soc. chim. [2] **43**, 6. — (5) Chem. News **52**, 15. — (6) JB. f. 1880, 315. — (7) Compt. rend. **100**, 1227.

verändert der schon gebildete Niederschlag plötzlich seine Farbe und wird bläulichweifs. Die so entstandene Verbindung ist ein feines weifses, schwach bläuliches Pulver. Bei 20° zersetzt sie sich schon in der Mutterlauge unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Bei 0° ist sie beständig, selbst in Gegenwart der Lösung. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $3\,CrCl_2 . 2\,HCl . 13\,H_2O$.

L. Godefroy (1) hat die Hydrate des *Chromchlorids* näher untersucht. Zur Darstellung der wasserhaltigen Chromchloride (2) verfährt man ganz analog, wie Er (3) früher für die Darstellung des Kaliumchromchlorids angegeben hatte. Man trägt in 700 g Alkohol 300 g feingepulvertes Kaliumdichromat ein und leitet solange Chlor ein, bis die Flüssigkeit stark raucht, filtrirt hierauf durch Glaswolle und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, bis sie sich in zwei Schichten getrennt hat. Beim Abkühlen verwandelt sich der untere grüne Theil in eine Krystallmasse, welche auf porösem Porcellan getrocknet das krystallisirte Chromchlorid von Peligot (2) $Cr_2Cl_6 . 12\,H_2O$ darstellt. Es bildet grüne Schuppen, aus aufserordentlich dünnen rautenförmigen Blättchen bestehend. Es ist sehr hygroskopisch, hält sich jedoch in gut verschlossenen Flaschen unverändert. Läfst man eine gesättigte Lösung dieses Salzes im Vacuum unter + 6° verdunsten, so scheiden sich lange prächtig grüne Nadeln, trikline Prismen, der Verbindung $Cr_2Cl_6 . 20\,H_2O$ aus. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, schmilzt über 6 bis 7° im Krystallwasser und verliert 8 Mol. des letzteren beim Verweilen über Schwefelsäure, wobei die Krystalle trüb und zerreiblich werden. Zerreibt man die Krystalle $Cr_2Cl_6 . 12\,H_2O$ und läfst sie solange im Vacuum verweilen, bis sie nicht mehr an Gewicht verlieren, so erhält man das *Hydrat* $Cr_2Cl_6 . 8\,H_2O$ als hellgrünes Pulver, wenig hygroskopisch, jedoch fähig Wasser

(1) Compt. rend. **100**, 105; Bull. soc. chim. [2] **43**, 229. — (2) Vgl. Peligot, Compt. rend. **19**, 738 (1844); **20**, 1191; **21**, 74; Löwel, Compt. rend. **20**, 1192; Moberg und Peligot, ebendaselbst **21**, 74. — (3) JB. f. 1884, 402.

aufzunehmen, um in das vorhergehende Salz überzugehen. Ueberläfst man die verdünnte wässerige Lösung dieser drei Hydrate sich selber, so nimmt dieselbe langsam eine blauviolette Farbe an; bei 70 bis 80° findet diese Umwandlung fast augenblicklich statt, die concentrirte Lösung erleidet jedoch keine ähnliche Veränderung, auch wenn man sie längere Zeit zum Kochen erhitzt. Zur Erklärung dieser Thatsache kann man annehmen, dafs sich unter Freiwerden von Salzsäure das Chlorid in ein *Oxychlorid* umwandelt und dafs diese Zersetzung aufhört, wenn die freie Salzsäure eine gewisse Grenze erreicht hat. Um diese Hypothese zu prüfen, löste Er das Chlorid in titrirter Salzsäure, erhitzte zum Kochen und untersuchte die Farbe. Alle diejenigen Lösungen, welche mehr als 3 Proc. freier Säure enthielten, blieben grün, während diejenigen, welche 2 und weniger Proc. enthielten, sich mehr oder weniger verändert zeigten. Daraus ergiebt sich, dafs die Umwandlung des Sesquichlorids in Oxychlorid und freie Säure aufhört, wenn die Menge der freien Säure auf 2,5 Proc. gestiegen ist..

C. Bärwald (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds auf molybdänsaure Salze* ausführlicher mitgetheilt. Läfst man Wasserstoffhyperoxyd auf die normalen Molybdate oder Polymolybdate in neutraler Lösung einwirken, so nehmen die Lösungen eine braune Farbe an, indem sich zugleich unter starkem Aufbrausen Sauerstoff entwickelt. Eine Ausnahme machen die Salze von der allgemeinen Zusammensetzung $R_6Mo_7O_{24}$, zu denen auch das käufliche *molybdäns. Ammonium* gehört. Trägt man dieses Salz $(NH_4)_6Mo_7O_{24} . H_2O$ in überschüssiges käufliches Wasserstoffsuperoxyd ein, so löst es sich mit tiefgelber Farbe auf und beim Verdunsten scheiden sich prächtig citrongelbe luftbeständige Prismen von der Zusammensetzung $18 MoO_3 . 14 NH_3 . 3 H_2O_2 . 18 H_2O$ aus. Die Krystalle des Salzes sind stark lichtbrechend; ihr spec. Gew. ist 2,975, dasjenige der gesättigten

(1) Chem. Centr. 1885, 424; Ausz. aus Inaugural-Dissertation. Berlin 1885. — (2) JB. f. 1884, 413.

Lösung 1,486 bei 17,4. Beim Schmelzen mit Molydänsäure entsteht ein blauviolettes Pulver Mo_3O_8. Ihre Lösung wird auf Zusatz von Säuren dunkler gefärbt; Alkalien rufen sofortige Entfärbung hervor; setzt man zu der stark sauren Lösung Zink, so nimmt dieselbe zunächst eine dunklere Farbe an und wird schliefslich grün. Ferrocyankalium und Rhodankalium verhalten sich wie zu den gewöhnlichen Molybdaten. Bleinitrat bringt einen weifsen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag hervor; Silbernitrat erzeugt einen weifsen Niederschlag; Mercuronitrat und Chlorbaryum desgleichen. Eisenvitriol fällt tiefgelb und voluminös. — Beim Zusammenbringen des dem Ammoniummolybdat entsprechenden *Kaliummolybdats* $K_6Mo_7O_{24} . 4 H_2O$ mit Wasserstoffhyperoxyd findet eine ähnliche Farbenveränderung unter Entwicklung von etwas Sauerstoff statt. Das hierbei entstehende Salz hat die Zusammensetzung $16 MoO_3 . 6 K_2O . 4 H_2O_2 . 13 H_2O$. Ein *Natriumsalz* konnte aus dem entsprechenden Molybdat nicht erhalten werden. Setzt man zu der Auflösung des gelben Ammonsalzes Silbernitrat, so erhält man ein *Silbersalz* $32 MoO_3 . 13 Ag_2O . 2 H_2O_2$ als gelbes amorphes Pulver. Das mittelst Chlorbaryum dargestellte *Baryumsalz* hat die Zusammensetzung $19 MoO_3 . 8 BaO . 2 H_2O_2 . 13 H_2O$. Der mittelst *Eisenvitriol* erhaltene gelbe Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein leichtes citrongelbes Pulver von der Formel $Fe_2O_3 . 5 MoO_3 . 16 H_2O$.

G. v. Knorre (1) machte einige Angaben über die *Wolframate* des *Baryums, Strontiums* und *Calciums*. Von den Wolframaten mit dem Verhältnifs von Base zu Säure 3 : 7 oder 5 : 12 (Laurent's Parawolframaten) sind nur die Alkalisalze näher untersucht. Bezüglich des von Lotz (2) schon früher dargestellten Baryumsalzes $3 BaO . 7 WO_3 . 8 H_2O$ und des Strontiumsalzes $3 SrO . 7 WO_3 . 8 H_2O$ schien eine Wiederholung wünschenswerth, da nach Scheibler (3) beim Fällen der Erdalkalisalze mit Natriumparawolframat keine homogenen Körper erhalten werden sollen. Mischt man eine erwärmte Lösung von

(1) Ber. 1885, 326. — (2) JB. f. 1854, 342. — (3) JB. f. 1861, 217.

Natriumparawolframat ($Na_6W_7O_{24}.16H_2O$ resp. $Na_{10}W_{12}O_{41}.28H_2O$) mit den erwärmten Lösungen der Chloride von Baryum, Strontium und Calcium und zwar in einem Verhältnifs, dafs auf 7 Mol. Wolframsäure mehr als 3 Mol. BaO, SrO oder CaO kommen, so erhält man weifse voluminöse, bei längerem Erwärmen körnig-krystallinisch werdende Niederschläge, welche sich unter dem Mikroskop als homogen erweisen; ist aber bei der Fällung Natriumparawolframat im Ueberschufs zugegen, so erhält man keine homogenen Körper. Das *Baryumparawolframat* $Ba_3W_7O_{24}.16H_2O$ ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Wasser und schmilzt bei Rothgluth. Das geschmolzene Salz bildet ein Conglomerat von graublau gefärbten Krystallblättchen. Bei 100° verliert es 8,80 Proc. Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 8 Mol. Wasser. *Strontiumparawolframat* $Sr_3W_7O_{24}.16H_2O$ ist unschmelzbar bei Rothgluth und bildet nach dem Glühen ein gelbgrün gefärbtes Pulver. Bei 100° verliert es 8,53, beim Glühen 13,27 Proc. Wasser. *Calciumparawolframat* $Ca_3W_7O_{24}.18H_2O$ ist viel löslicher als die vorhergehenden und scheidet sich daher aus der vom Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit erst nach einiger Zeit in schön krystallinischer Form ab. Das Salz ist in der Rothgluth unschmelzbar und besitzt nach dem Glühen eine gelbe Farbe. Bei 100° verliert es 8,03 Proc. Wasser.

Derselbe (1) machte ferner einige Angaben über das *Natriumparawolframat* $Na_6W_7O_{24}.16H_2O$. Eine in der Kälte frisch bereitete Lösung dieses Salzes reagirt neutral; erhitzt man dieselbe jedoch längere Zeit bis zum Sieden, so reagirt dieselbe stark sauer auf Phenolphtaleïn und stark alkalisch auf Tropäolin. Diese auffallende Erscheinung findet ihre Erklärung darin, dafs das Salz durch Sieden in normales Natriumwolframat und Natriummetawolframat, entsprechend der Gleichung: $3Na_6W_7O_{24} = 4Na_2W_4O_{13} + 5Na_2WO_4$ zerfällt. Umgekehrt lassen sich, wie Seine Versuche ergeben haben, durch Mischen der Lösungen von Natriumwolframat und Natriummetawolframat

(1) Ber. 1885, 2362.

und Krystallisirenlassen der abgedampften Lösung Krystalle von Natriumparawolframat erhalten.

V. Vater (1) hat das *Ammoniumthiowolframat* krystallographisch untersucht. Es ist rhombisch; a:b:c = 0,7783:1:0,5675. Beobachtete Formen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, P, $\breve{P}\infty$, seltener auch ∞P, $\infty\breve{P}2$. Die Krystalle sind zum Theil tafelförmig nach dem Makropinakoïd, zum Theil primatisch nach der Verticalaxe entwickelt. Es ist mit dem Ammoniumthiomolybdänat isomorph.

Wolcott Gibbs (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *complexe anorganische Säuren* noch weiter vervollständigt. *Phosphovanadate* bilden sich analog den Phosphowolframaten und -molybdaten, wenn vanadinsaure Alkalien mit freier Phosphorsäure erhitzt, oder wenn phosphorsaure Alkalisalze mit Vanadinsäure oder einem sauren vanadinsauren Salz digerirt, oder wenn Alkaliphosphate und -vanadate bei Gegenwart einer freien Säure mit einander gemischt werden. Phosphovanadate der schweren Metalle werden gebildet, wenn die Divanadate dieser Oxyde mit Lösungen der Alkaliphosphate oder mit Phosphorsäure gekocht werden, und auch wenn die entsprechenden Metallphosphate mit Vanadinsäure oder sauren Vanadaten gekocht werden. Die Salze sind gewöhnlich schön krystallinisch und haben eine gelbe oder orangegelbe bis orangerothe Farbe. Die Phosphovanadate der Alkalien sind schwefelgelb und krystallisiren häufig in kleinen talkartigen Blättchen. Eine kleine Menge Wasser löst dieselben mit gelber Farbe, mit mehr Wasser wird die Lösung orange, dann orangeroth und schliefslich tiefroth. Phosphorsäure wird frei und es bilden sich ein oder mehrere neue Salze. Aehnliche Farbenänderung zeigen die *Arseniovanadate*. Dampft man die Lösungen wieder ein, so tritt die entgegengesetzte Färbung auf und zuletzt wird wieder das ursprüngliche gelbe Salz erhalten. Diese leichte Zersetzbarkeit ist oft ein grofses Hindernifs für die Darstellung ganz reiner

(1) Zeitschr. Kryst. **10**, 392. — (2) Amer. Acad. Proceedings **21**, 50 bis 128; theilweise auch Am. J. **7**, 209, 313. — (3) JB. f. 1883, 382; f. 1882, 324; f. 1881, 281; f. 1880, 351.

Präparate. Beim Eindampfen mit Salpetersäure wird häufig alle Basis entzogen und freie Phosphovanadinsäure scheidet sich in Krystallen ab. Staub und Spuren von organischen Materien reduciren die Phosphovanadate mit gröſster Leichtigkeit, wobei die Lösungen eine grünliche Farbe annehmen und Phosphovanadicovanadate gebildet werden. Die letzteren werden wieder schwierig durch Brom oder Salpetersäure oxydirt, und es ist daher angezeigt, soviel als möglich die Gegenwart reducirend wirkender Substanzen zu vermeiden. Die Phosphovanadate der Alkalimetalle lösen sich leicht in heiſsen Lösungen saurer Wolframate und Molybdate unter Bildung orangegelber oder orangerother Lösungen, welche manchmal schön krystallisirte Phosphovanadiomolybdate und Phosphovanadiowolframate enthalten. *Ammoniumphosphovanadat* $P_2O_5 . V_2O_5 . (NH_4)_2O . H_2O$ bildet sich beim Auflösen einer Ammoniumvanadatlösung mit überschüssigem Ammoniumphosphat und vorsichtigem Zusatz kleiner Mengen von Salpetersäure. Es entsteht eine orangerothe Lösung, welche beim Erhitzen farblos wird, aber beim Eindampfen zu einem kleinen Volumen schöne hellgelbe körnige Krystalle abscheidet. *Silberphosphovanadat* $P_2O_5 . V_2O_5 . 2\,Ag_2O . 5\,H_2O$, körnige gelbe Krystalle, nur wenig löslich in heiſsem und kaltem Wasser. *Kaliumphosphovanadat* $4\,P_2O_5 . 6\,V_2O_5 . 3\,K_2O . 21\,H_2O$ entsteht beim Kochen von Magnesiumammoniumphosphat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumdivanadat als gelbe körnige Masse. *Phosphovanadinsäure* $7\,P_2O_5 . 6\,V_2O_5 . 3\,H_2O . 34\,H_2O$ bildet sich beim Versetzen einer Lösung von Phosphorsäure mit einer concentrirten Lösung von Natriumdivanadat als gelbe Masse, welche nach einigen Tagen deutlich krystallinisch wird. Eine andere *Phosphovanadinsäure* $20\,V_2O_5 . P_2O_5 . 6\,H_2O . 53\,H_2O$ bildet sich, wenn eine Lösung von Phosphorsäure mit einer solchen von Ammoniummetavanadat versetzt und das zunächst entstehende Ammoniumsalz durch Wasser zersetzt wird. Die ursprünglich gelbe Lösung nimmt eine granatrothe Farbe an. Aus dieser tiefrothen Lösung scheiden sich beim Stehen körnige rubin- oder granatrothe Krystalle der Säure ab. Die rothe und stark saure Lösung der Säure giebt zimmtfarbige flockige Nie-

derschläge mit Silber- und Thalliumnitrat. Das *Silbersalz* wird leicht durch Kaliumchlorid zersetzt, und giebt eine rothe Lösung, aus welcher sich schöne dünne quadratische Tafeln von solch tiefrother Farbe abscheiden, daſs sie beim reflectirten Licht schwarz erscheinen. Für die Darstellung der Salze dieser Reihe wird man wahrscheinlich am besten einen kleinen Theil der Säure mit einem Alkali neutralisiren und dann den Rest der Säure hinzufügen. *Ammoniumphosphodivanadat* $P_2O_5 . 2V_2O_5 . (NH_4)_2O . 2H_2O . 5H_2O$, gelbes krystallinisches Salz, in wenig Wasser ohne Zersetzung löslich. — *Arseniovanadate* bilden sich unter denselben Bedingungen wie die Phosphovanadate. Ihr chemischer Charakter ist auch ein ganz analoger. *Arseniovanadinsäure* $5As_2O_5 . 8V_2O_5 . 3H_2O . 24H_2O$ entsteht beim Abdampfen eines vorsichtig mit Salpetersäure versetzten Gemisches von Natriumdivanadat und -arsenat als gelbe Krystallmasse, welche beim Waschen mit kaltem Wasser ein krystallinisches orangegelbes Salz hinterläſst. Bei einer zweiten Darstellung erhielt Er eine Säure, welche die Zusammensetzung $7As_2O_5 . 6V_2O_5 . 3H_2O$ besaſs. — *Phosphovanadicovanadate.* Die Salze dieser Reihe entstehen beim Kochen einer Mischung von Vanadiumdioxyd und -pentoxyd mit Alkaliphosphaten, oder beim Schmelzen des Oxydgemenges, welches beim Verbrennen des Ammoniummetavanadats entsteht, mit phosphors. Alkalien. Sie krystallisiren häufig sehr schön und besitzen gewöhnlich eine grüne Farbe. Dargestellt und näher untersucht wurden von Ihm *Ammoniumphosphovanadicovanadat* $18V_2O_5 . VO_2 . 2P_2O_5 . 7(NH_4)_2O . 50H_2O$, schöne tief grüne prismatische Krystalle. *Natriumphosphovanadicovanadat* $5P_2O_5 . 4V_2O_5 . VO_2 . 4Na_2O . 37H_2O$, grüne talkglänzende Blättchen. *Kaliumphosphovanadicovanadat* $12P_2O_5 . 12VO_2 . 6V_2O_5 . 5K_2O . 4H_2O$, tief grüne, fast schwarze körnige, unter dem Mikroskop als Würfel erscheinende Krystalle. Sie lösen sich in heiſsem Wasser unter Zersetzung, aus der Lösung krystallisirt ein schön grünes Salz von der Zusammensetzung $12P_2O_5 . 14VO_2 . 6V_2O_5 . 7K_2O . 52H_2O$. *Ammoniumphosphovanadicovanadat*, schöne schwarze oder vielmehr intensiv grüne Krystalle, leicht löslich in heiſsem salzfreiem

Wasser. Aus der beim Kochen erhaltenen tief grünen Lösung scheiden sich olivengrüne Krystalle $10\,P_2O_5 . 11\,VO_2 . 5\,V_2O_5 . 5\,(NH_4)_2O . 41\,H_2O$ ab. — *Arseniovanadicovanadate* bilden sich leicht beim Versetzen der gemischten Lösungen eines Alkaliarseniats und -vanadats mit einer Lösung von Vanadiumdioxyd in überschüssiger Salzsäure. Beim Verdampfen scheiden sich tiefgrüne grofse Krystalle ab. Das *Ammoniumsalz* $12\,As_2O_5 . 12\,VO_2 . 6\,V_2O_5 . 5\,(NH_4)_2O . 7\,H_2O$ ist ein dunkelgrünes, fast schwarzes krystallinisches Salz, das nicht in Salzlösungen und nur wenig löslich in kaltem Wasser ist. Seine Lösung giebt mit Silbernitrat einen undeutlich krystallinischen, mit Mercuronitrat einen schmutziggelben flockigen Niederschlag. Das *Ammoniumsalz* $9\,As_2O_5 . 9\,VO_2 . 8\,V_2O_5 . 4\,(NH_4)_2O . 11\,H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von siedendem Wasser auf das schwarze Salz. Aus der grünen Lösung scheiden sich dunkel olivengrüne Krystalle ab. — Es ist wahrscheinlich, dafs auch *Antimoniovanadate* und *Antimoniovanadicovanadate* existiren, doch führten hierin Seine Versuche zu keinem entscheidenden Resultat. — *Vanadicovanadate* bilden sich immer, wenn Lösungen von Vanadaten mit solchen des Vanadindioxyds gemischt, oder Vanadate reducirenden Einflüssen unterworfen werden. *Ammoniumvanadicovanadat* $4\,V_2O_5 . 2\,VO_2 . (NH_4)_2O . 8\,H_2O$ bildet ein feines grünes krystallinisches Salz, wenig löslich in kaltem und warmem Wasser. — Nachdem Er noch die Constitution der Vanadate und ihrer Doppelverbindungen eingehend erörtert, beschreibt Er noch zwei neue *Wolframate. Natriumammoniumwolframat* $16\,WO_3 . 3\,Na_2O . 4\,(NH_4)_2O . 18\,H_2O$ erhielt Er zufällig beim Erhitzen von Glycerin mit eisartiger Phosphorsäure, Neutralisiren des Syrups mit Ammoniak und Eintragen in eine heifse Lösung von 12 : 5 Natriumwolframat, in weifsen talkartig glänzenden Blättchen. *Natriumammoniumwolframat* $12\,WO_3 . Na_2O . 4\,(NH_4)_2O . 14\,H_2O$. Dieses Salz wurde bei einem Versuch, *Aethylphosphowolframate* darzustellen, erhalten. Syrupförmige Phosphorsäure wurde mit Alkohol erhitzt, mit Ammoniak neutralisirt und in Natriumwolframatlösung gegossen. Kleine fettglänzende Blättchen. — *Arsenosowolframate.* Die Alkalisalze dieser Reihen bilden sich

leicht beim Kochen von arseniger Säure mit concentrirten Lösungen der Wolframate. Sie sind entweder farblos oder hellgelb und absorbiren bei überschüssigem Alkali Sauerstoff aus der Luft, indem sie in Arseniowolframate übergehen. Auch Brom und Chlor bringt diese Umwandlung hervor. Sie sind gewöhnlich löslicher als die Arseniowolframate. *Ammoniumarsenosowolframat* $18\,WO_3 . 2\,As_2O_3 . 7\,(NH_4)_2O . 18\,H_2O$ zeigt schöne hellgelbe, fast farblose Prismen; das *Baryumsalz* $9\,WO_3 . As_2O_3 . 4\,BaO . 21\,H_2O$ ist ein weifser krystallinischer, nahezu unlöslicher Niederschlag. Das *Natriumsalz* $16\,WO_3 . 8\,As_2O_3 . 9\,Na_2O . 55\,H_2O$ bildet lange farblose prismatische Krystalle. — *Arsenosomolybdate* bilden sich unter denselben Bedingungen und verhalten sich ganz ähnlich, wie die entsprechenden Wolframate. *Baryumsalz* $8\,MoO_3 . 2\,As_2O_3 . 3\,BaO . 13\,H_2O$. Schöne grünliche Krystalle. *Ammoniumsalz* $12\,MoO_3 . 5\,As_2O_3 . 3\,(NH_4)_2O . 24\,H_2O$ scheidet sich, wenn eines der gummiartigen Arsenosomolybdate des Ammoniums mit Zinksulfat versetzt wird, in farblosen Krystallen aus. *Mangansalz* $6\,MoO_3 . 3\,As_2O_3 . 2\,MnO . 6\,H_2O$; schöne orangefarbene octaëdrische Krystalle. *Zink-*, *Kupfer-* und *Nickelsalze* von analoger Zusammensetzung lassen sich beim Vermischen der gummiartigen Ammoniumsalze mit den entsprechenden Metallsulfaten ebenfalls leicht erhalten. Das hellcanariengelbe *Mangansalz*, welches durch Fällen des 12 : 5 Ammoniumsalzes mit Mangansulfat erhalten wird, entspricht der Formel $6\,MoO_3 . 3\,As_2O_3 . 2\,MnO . 15\,H_2O$. — *Phosphorosowolframate* bilden sich bei der Einwirkung von phosphoriger Säure und Chlorwasserstoffsäure auf die Metawolframate höherer Ordnung; sie sind meistens besser definirt als die Phosphorosomolybdate (1). *Ammoniumphosphorosowolframat* $22\,WO_3 . 4\,PO_3H_3 . 6\,(NH_4)_2O . 25\,H_2O$. Wird das durch Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser entstehende Gemenge von phosphoriger- und Chlorwasserstoffsäure auf krystallisirtes 12:5 Ammoniumwolframat gegossen, so backt das Salz zu einer festen Masse zusammen, welche zerrieben und mit einem grofsen

(1) JB. f. 1883, 382

Ueberschufs der flüssigen Säure stehen gelassen wird. Der gröfsere Theil der Masse zeigt dann körnige farblose Krystalle, während in viel geringerer Menge ein feingekörntes Salz sich gebildet hat, von dem sich jedoch die schweren körnigen Krystalle leicht trennen lassen. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem zu einer gelben Flüssigkeit. *Kaliumphosphorosowolframat*, $32 WO_3 . 16 PO_3H_3 . 5 K_2O . 46 H_2O$. Schweres farbloses krystallinisches Salz. *Natriumsalz* $22 WO_3 . 8 PO_3H_3 . 2 Na_2O . 35 H_2O$. Gelbe körnige Krystalle, nahezu unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser. Das von Ihm früher (1) beschriebene *Ammoniumphosphorosomolybdat* hat Er wiederholt dargestellt, findet aber jetzt 8 Mol. Wasser mehr. Seine Zusammensetzung entspricht daher der Formel $24 MoO_3 . 4 PO_3H_3 . 4 (NH_4)_2O . 25 H_2O$. — *Antimonosowolframate.* Wird Antimonoxyd mit Lösungen von Natriumwolframat gekocht, so wird das erstere langsam gelöst. Noch leichter ist diefs der Fall mit frisch dargestelltem Antimonoxychlorid. Die so erhaltenen Alkalisalze sind ölige Flüssigkeiten oder gummiartige Massen von hellgelber Farbe und sehr leicht löslich. Die Lösungen geben mit Metallsalzen meistens krystallinische Niederschläge. *Baryumsalz* $11 WO_3 . 3 Sb_2O_3 . 2 BaO . 18 H_2O$; undeutlich krystallinischer Niederschlag. — *Antimonosomolybdate* entstehen auf analoge Weise, nur findet leichter eine Reduction zu niederen Molybdänoxyden statt, weshalb sie eine grünliche oder grünlichblaue Farbe besitzen. Das *Ammoniumsalz* $17 MoO_3 . 3 Sb_2O_3 . 6 (NH_4)_2O . 21 H_2O$ krystallisirt in hell grünlichgelben körnigen, in kaltem Wasser unlöslichen Krystallen. — *Phosphorosophosphowolframate.* Das *Kaliumsalz* $24 WO_3 . 2 PO_3H_3 . P_2O_5 . 5 K_2O . 13 H_2O$ entsteht, wenn eine phosphorige und Phosphorsäure enthaltende Lösung zu Natriumwolframat gebracht und die Lösung mit Bromkalium versetzt wird, als krystallinische, in siedendem Wasser leicht lösliche Ausscheidung. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher beim Kochen chocoladebraun wird. — *Phosphoroso-*

(1) JB. f. 1883, 382.

phosphomolybdate. Das *Ammoniumsalz* $72\,MoO_3 . 2\,PO_3H_3 . 3\,P_2O_5 . 9\,(NH_4)_2O . 38\,H_2O$ ist ein grünlichgelber krystallinischer Niederschlag, sehr unlöslich in Wasser. — *Phosphohypophosphorosowolframate.* Ein *Kaliumnatriumsalz* $26\,WO_3 . 2\,PO_2H_3 . 4\,P_2O_5 . 9\,K_2O . Na_2O . 43\,H_2O$ wird erhalten, wenn das 24 : 1 Natriumphosphowolframat mit einem Ueberschufs von unterphosphoriger Säure gekocht und zu der blauen Lösung Bromkalium hinzugesetzt wird. Weifser krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in heifsem Wasser löst. Die Lösung desselben giebt mit Chlorbaryum und mit Silbernitrat weifse flockige krystallinische Niederschläge. — *Arsenosophosphowolframate* bilden sich, wenn Lösungen von Orthophosphaten und Arsenosowolframaten mit einander gemischt werden und wenn arsenige Säure mit einer Lösung von Alkaliphosphowolframat gekocht wird. Ein *Kaliumsalz* $32\,WO_3 . 14\,As_2O_3 . 3\,P_2O_5 . 10\,K_2O . 28\,H_2O$ bildet sehr kleine grünlichgelbe Krystalle, welche beim Absaugen zu einer festen gummiartigen Masse zusammenbacken. Ein *Kaliumnatriumsalz* $12\,WO_3 . 2\,As_2O_3 . 2\,P_2O_5 . 5\,K_2O . Na_2O . 15\,H_2O$ ist ein gelbes Oel, welches zu einem durchsichtigen Gummi eintrocknet. Ein weiteres *Kaliumsalz* $60\,WO_3 . As_2O_3 . 4\,P_2O_5 . 7\,K_2O . 55\,H_2O$ scheidet sich in schönen gelben Krystallen ab. — *Arsenosoarseniowolframate* bilden sich unter analogen Umständen, wie die obigen Phosphowolframate. Sie sind meistens gut krystallisirt und sehr zahlreich. Ein *Kaliumsalz* $21\,WO_3 . As_2O_3 . 4\,As_2O_5 . 10\,K_2O . 26\,H_2O$ ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, in viel Wasser löslich. Die Lösung giebt mit Baryumchlorid und Silbernitrat weifse flockig-krystallinische Salze, Mercuronitrat einen hellgelben flockig-krystallinischen Niederschlag. — *Antimonosophosphowolframate* entstehen unter analogen Bedingungen, wie die Arsenosophosphowolframate. Das *Kaliumsalz* $22\,WO_3 . 5\,Sb_2O_3 . 6\,P_2O_5 . 12\,K_2O . 48\,H_2O$ ist hellgelb, krystallinisch, nahezu unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. — *Antimoniowolframate* bilden sich bei der directen Oxydation der Antimonosowolframate und wenn Antimonsäurehydrat im Ueberschufs mit einem sauren Wolframat oder Wolframtrioxyd mit einem Alkaliantimoniat gekocht wird. Sie sind nicht so gut definirt, wie die Salze anderer

Reihen und meistens schwer rein zu erhalten. *Kaliumsalz* $12WO_3 . 4Sb_2O_5 . 6K_2O . 25H_2O$; schwere körnige Krystalle; die Lösung giebt mit Baryumchlorid, Silbernitrat und Kupfersulfat weiſse krystallinische Niederschläge, mit Mercuronitrat einen gelben flockig krystallinischen Niederschlag. — *Antimoniomolybdate* bilden sich, wenn frisch gefällte Antimonsäure mit einem gelösten sauren Molybdat gekocht wird, wenn Antimonpentachlorid in salzsaurer Lösung in kleinen Mengen in eine Lösung eines Alkalimolybdats eingetragen wird, und wenn Molybdäntrioxyd mit einem Alkaliantimoniat digerirt wird. *Ammoniumsalz* $7MoO_3 . 4Sb_2O_5 . 5(NH_4)_2O . 12H_2O$; schöne farblose perlmutterglänzende Krystalle, reichlich löslich in heiſsem Wasser. Die Lösung giebt mit Mangansulfat einen canariengelben krystallinischen Niederschlag. — *Pyrophosphowolframate.* Wie die Orthophosphorsäure so gehen auch die anderen Hydrate der Phosphorsäure ähnliche Verbindungen ein. Die Pyrophosphowolframate werden gebildet, wenn Wolframsäure oder deren Hydrat mit einem alkalischen Pyrophosphat gekocht wird. Es entsteht eine gelbe Lösung, welche auf Zusatz von Chlorammonium das *Ammonium-Natriumsalz* $22WO_3 . 3P_2O_7Na_4 . 6P_2O_7(NH_4)_4 . 2(NH_4)O . 31H_2O$ als weiſsen Niederschlag ausscheidet. Das *Kaliumsalz* $22WO_3 . 9P_2O_7K_4 . 49H_2O$ wird analog durch Fällen mit Bromkalium als weiſser feinkörniger Niederschlag erhalten. Ein anderes *Kaliumsalz* $22WO_3 . 6P_2O_7K_4 . 3P_2O_7H_4 . K_2O . H_2O . 42H_2O$ wird beim Kochen von Wolframsäure mit Kaliumpyrophosphat als weiſses krystallinisches Salz erhalten. — *Monometaphosphowolframate.* Zur Darstellung von Salzen dieser Reihe diente glasige Phosphorsäure, welche circa 50 Proc. Natriummetaphosphat enthält. Die durch directe Einwirkung dieser Säure auf die sauren Wolframate entstehenden Salze sind meistens gummiartige unkrystallisirbare Körper. *Kaliumsalz* $24WO_3 . 2PO_3K . 3K_2O . 20H_2O$; fein krystallinische, wenig lösliche Masse. Die Mutterlauge hinterläſst ein *gummiartiges Salz* $16WO_3 . 2PO_3K . 2K_2O . 2Na_2O . 20H_2O$. *Ammoniumsalz* $18WO_3 . 2PO_3NH_4 . (NH_4)_2O . 11H_2O$. Weiſse krystallinische Masse, kaum löslich in kaltem, schwer in kochendem Wasser. —

Orthometaphosphowolframate. Ein *Kaliumnatriumsalz* dieser Reihe $22\,WO_3 . 6\,P_2O_5 . 11\,K_2O . 7\,Na_2O . 42\,H_2O$ bildet sich, wenn 24:1 Natriumphosphowolframat mit einer Lösung von Natriummetaphosphat PO_3Na gekocht wird. Die entstandene klare Lösung giebt auf Zusatz von Bromkalium einen weifsen Niederschlag, der nach dem Waschen in eine gallertige Masse sich verwandelt, die nur wenig löslich in kaltem Wasser ist. — *Monometaphosphomolybdate* existiren in zwei Classen, welche man als krystallinische und gummiartige Salze unterscheiden kann, beide werden durch Säuren leicht in Orthophosphomolybdate umgewandelt. Das *Ammoniumsalz* $10\,MoO_3 . 4\,PO_3NH_4 . 3(NH_4)_2O . 9\,H_2O$ bleibt beim Verdampfen der mit Ammoniak neutralisirten und mit Ammoniummolybdat versetzten Lösung der glasigen Phosphorsäure als farbloser Gummi zurück, der sich nach einiger Zeit in eine krystallinische Masse umwandelt. Beim Umkrystallisiren erhält man vollkommen farblose flache tafelförmige Krystalle. — *Hexametaphosphomolybdate.* Das einzige von Ihm untersuchte Salz, das *Baryumsalz* $14\,MoO_3 . (PO_3)_6Ba_3 . BaO . 55\,H_2O$, bildet sich beim Auflösen des aus einer Lösung von geschmolzenem Phosphorsalz und Baryumchlorid erhaltenen Niederschlags von Baryumhexametaphosphat in überschüssiger Ammoniummolybdatlösung in farblosen spitzigen Krystallen. — *Stannophosphowolframate* bilden sich, wenn Lösungen von Zinnchloridchlorammonium und einem sauren Alkaliphosphowolframat mit einander gemischt werden. Das *Ammoniumsalz* $22\,WO_3 . 2\,SnO_2 . P_2O_5 . 2(NH_4)_2O . 15\,H_2O$ ist ein schön weifser krystallinischer Niederschlag, der durch längeres Kochen mit Chlorbaryum, Silbernitrat oder Mercuronitrat in krystallinische Salze dieser Metalle übergeht. — *Stannophosphomolybdate* lassen sich auf gleiche Art wie die Wolframate erhalten, doch ist es wahrscheinlich, dafs unter verschiedenen Bedingungen auch noch andere Classen derselben erhalten werden können. Das *Ammoniumsalz* $16\,MoO_3 . 4\,SnO_2 . 3\,P_2O_5 . 3(NH_4)_2O . 28\,H_2O$ ist ein schöngelber krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich selbst in kochendem Wasser. — Nach einigen allgemeinen Schlufsfolgerungen über die Formeln dieser complexen Säuren giebt Er

noch eine Zusammenstellung der Formeln der jetzt und früher von Ihm dargestellten Verbindungen dieser Art, auf welche hier verwiesen werden soll.

Bezüglich der von Klein (1) dargestellten complexen *Verbindungen des Tellurdioxyds mit Wolframsäure* bemerkt W. Gibbs (2), dafs Er diese Verbindungen schon früher beschrieben und unter anderen auch eine *Phosphotellurowolframsäure* und eine *Phosphotelluromolybdänsäure* sowie ähnliche *Selenverbindungen* entdeckt habe.

H. Carlington Bolton (3) hat die Literatur über *Uran und seine Verbindungen* von 1789 bis 1885 zusammengestellt.

C. Rammelsberg (4) hat Untersuchungen über die *Oxyde des Mangans und Urans* angestellt. Die Oxyde gewisser Metalle von der Form R_3O_4 werden gewöhnlich als Verbindungen von Monoxyd und Sesquioxyd $RO + R_2O_3$ betrachtet. Für das *Eisenoxyduloxyd* ist diese Annahme unzweifelhaft richtig, indem es durch Salzsäure in beide Oxyde zerlegt werden kann, aufserdem der Spinellgruppe angehört. Das krystallisirte *Manganoxyduloxyd (Hausmannit)* besitzt eine von der regulären abweichende viergliederige Form, welche man gewöhnlich auf Rechnung von Heteromorphie schreibt. Das Manganoxyduloxyd wird aber, wie schon Berthier (5) fand und Forchammer (5) bestätigte, durch Salpetersäure in Mangandioxyd und Manganoxydul zerlegt, und dieselbe Zersetzung findet nach Turner (5) durch Schwefelsäure statt. Dieses Verhalten des Mn_3O_4 gegen Säuren widerlegt aber nicht nothwendig die Ansicht, das Oxyd sei $MnO + Mn_2O_3$, denn es könnte die Bildung von MnO_2 auch die Folge einer Zersetzung des Mn_2O_3 sein. Er hat deshalb krystallisirten *Mangnnit* $Mn_2O_3 . H_2O$ mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Derselbe wird aber durch die Säure nicht zersetzt. Anders verhält sich das im *Braunit* enthaltene Manganoxyd. Es ist wahr-

(1) JB. f. 1884, 419. — (2) Ber. 1885, 1089. — (3) Index to the Litterature of Uranium, Washington 1885. — (4) Berl. Acad. Ber. 1885, 97. — (5) Gmelin's Handb., 5. Aufl. (1853), 2, 622.

scheinlich, dafs durch längere Einwirkung der Säure alles Manganoxyd zersetzt wird. Die Existenz von Verbindungen RO und RO_2 des nämlichen Metalls, welche beim Mangan hypothetisch erscheint, wird für die intermediären *Oxyde des Urans* U_2O_5 und U_3O_8 eine Nothwendigkeit. Naturgemäfs betrachtet man U_2O_5 als $UO_2 + UO_3$ und U_3O_8 als $UO_2 + 2\,UO_3$. Allein das Urantrioxyd ist nicht als U + 3 O, sondern als das Oxyd des Uranyls $(UO_2)O$ aufzufassen. In diesem Sinne ist das schwarze $U_2O_5 = (UO_2)O + UO_2$ und das grüne $U_3O_8 = 2\,(UO_2)O + UO_2$; jenes entspricht den Sesquioxyden $RO + RO_2$, dieses den Oxyduloxyden $2\,RO + RO_2$. Das Uranpecherz, in welchem man früher das grüne Oxyd angenommen hat, enthält, wie Ebelmen (1) schon nachgewiesen hat, das schwarze Oxyd und da ferner auch in den reinsten Krystallen, welche den Namen Uraninit erhalten haben, Blei und Silicium enthalten sind, so ist die Zusammensetzung des *Uraninits* wahrscheinlich durch die Formel $[(UO_2)PbFeCa]O \,.\, (UO_2SiO_2)$ auszudrücken. Statt SiO_2 tritt in manchen Uraniniten auch *Thoriumdioxyd* ThO_2 auf. Diese Ansicht von der chemischen Natur der Uranerze bringt dieselben auch mit dem *Braunit* in nahe Beziehungen, für welchen die Formel $MnO \,.\, (MnO_2SiO_2)$ wahrscheinlich gemacht wird. Somit entsprechen sich bei beiden Metallen die RO, R_3O_4, R_2O_3 und RO_2 und man hat MnO und $(UO_2)O$; $Mn_3O_4 = 2\,MnO + MnO_2$ und $2\,(UO_2)O \,.\, UO_2$ (grünes Oxyd); Mn_2O_3 des Braunits = MnO, MnO_2 und $(UO_2)O \,.\, UO_2$ (schwarzes Oxyd). MnO_2 und UO_2. Bei beiden sind die R_3O_4 die bei höherer Temperatur allein beständigen Oxyde. Er erwähnt schliefslich noch eines *Hydrats des Manganoxyduloxyds*. Läfst man gefälltes weifses Hydrat des Manganoxyduls lange an der Luft liegen, so geht es in ein Hydrat $Mn_3O_4 \,.\, H_2O$ über.

C. Rammelsberg (2) hat Seine (3) Untersuchungen

(1) Ann. Chem. Pharm. **43**, 295. — (2) Ann. Phys. [2] **24**, 293. — (3) JB. f. 1884, 420.

über *essigs. Doppelsalze des Urans* auch anderweitig veröffentlicht.

F. F. Regelsberger (1) hat die Frage, ob sich das *Uranylchlorid* gegen Ammoniak wie ein Säurechlorid oder wie die Chlorverbindung eines positiven Radicals verhält, durch Versuche zu entscheiden versucht. Im ersteren Falle müfste zunächst ein Uranyldiamid : $UO_2Cl_2 + 4NH_3 = UO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$, im letzteren Uranylammoniumchlorüre, z. B. $UO_2Cl_2 + 2NH_3 = UO_2(NH_3Cl)_2$ entstehen. Zur Darstellung des Uranylchlorids diente die Peligot'sche Methode (2). Aus reinem Uranylnitrat wird durch vorsichtiges Erhitzen auf 250 bis 300° das gelbe Oxyd UO_3 dargestellt, dieses durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu braunem Uranoxydul reducirt, in Mengen von 0,1 bis 0,3 g in Porcellanschiffchen gefüllt und in einer Verbrennungsröhre, nachdem man es nochmals durch Wasserstoff reducirt und diesen durch Kohlensäure verdrängt hat, im Chlorgas bei Rothgluth erhitzt. Die Verbindung mit letzterem findet unter Erglimmen statt, mit dessen Verlöschen im letzten Schiffchen die Chloreinwirkung beendet ist. Die in den Porcellanschiffchen enthaltene Masse zeigt die schon von Peligot beschriebenen, sehr hygroskopischen, grünlich-gelben, leicht schmelzbaren, etwas fluorescirenden Nadeln, neben beträchtlichen Mengen unangegriffenen Uranoxyduls, von welchem es sich durch Zerreiben mit vollkommen wasser- und alkoholfreiem Aether und Verdunsten der gelben Lösung im Vacuum befreien läfst. Die hierbei gewonnenen gelben warzenförmig gruppirten Nädelchen enthalten noch Krystall*äther* und entsprechen der Formel $UO_2Cl_2 . 2C_4H_{10}O$. Durch längeres Verweilen im Vacuum oder im warmen Luftstrom geht Aether fort; eine vollständige Befreiung von diesem läfst sich aber ohne tiefer gehende Zersetzung nicht herbeiführen. Leitet man in die ätherische Lösung des Uranylchlorids vollkommen trockenes Ammoniakgas, so scheidet sich ein voluminöser flockiger, eigelb gefärbter Niederschlag unter Entfärbung der Lösung ab, welcher ab-

(1) Ann. Chem. **227**, 119. — (2) Ann. Chem. Pharm. **41**, 142.

gesaugt und über Schwefelsäure getrocknet ein geruchloses amorphes Pulver von eigelber Färbung darstellt, das gleichfalls noch *Aether* enthält, denselben aber im Vacuum über Schwefelsäure fast vollständig verliert. Seine Zusammensetzung im frischen Zustande ist $UO_2(NH_3Cl)_2 \cdot C_4H_{10}O$. Läfst man das Ammoniakgas auf trockenes Uranylchlorid oder das Uranyldiammondichlorür einwirken, so zeigt sich die auch bei anderen Metallsalzen beobachtete Erscheinung, dafs mehr Ammoniak aufgenommen wird, als in der Lösung. Diefs macht sich schon im Aussehen der Verbindung, welche sich schliefslich orangeroth färbt, bemerklich. Die Producte der Einwirkung des Ammoniakgases auf Uranyldichlorür und Uranyldiammondichlorür zeigten sich in sofern verschieden, als erstere stets mehr als 3, letztere immer nur 3 Mol. Ammoniak enthielten. Das im ersteren Falle entstehende Product enthielt ohne Zweifel neben Uranyltriammondichlorür auch *Uranyltetrammondichlorür* $UO_2(NH_3 \cdot NH_3Cl)_2$. Beim Liegen an der Luft scheint diese Verbindung in das *Uranyltriammondichlorür* $UO_2(NH_3 \cdot NH_3Cl)NH_3Cl$ überzugehen. — Wird Uranyldiammonchlorür mit Wasser übergossen, so zersetzt es sich unter Abscheidung eines gelben Niederschlags von Uranylhydrat, während die Lösung Ammonuranat enthält. Die Zersetzung scheint daher in zweierlei Weise zu verlaufen: I. $UO_2(NH_3Cl)_2 + 2H_2O = UO_2(OH)_2 + 2NH_4Cl$ und II. $3UO_2(NH_3Cl)_2 + 3H_2O = U_2O_7(NH_4)_2 + UO_2Cl_2 + 4NH_4Cl$. Erwärmt man das Uranyldiammondichlorür im Luftstrom, so wird es dunkelmifsfarbig und gleichzeitig bildet sich ein Sublimat von Salmiak; es tritt daher mit dem Ammoniak auch gleichzeitig Chlor aus. Glüht man das Uranyldiammondichlorür, so findet vollständige Zersetzung statt. Der Rückstand besteht, wenn das Glühen an der Luft geschah, aus dem grünen Uranoxyd U_3O_8, wenn im Wasserstoff- oder Ammoniakstrom, aus Uranoxydul.

Nach L. L. Hôte (1) ist das chemisch *reine Zink* nicht

(1) Compt. rend. **101**, 1153.

im Stande, Wasser zu zersetzen, es wird auch von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Seine chemischen Eigenschaften werden jedoch ganz andere, wenn es auch nur eine Spur Eisen enthält. Um ihm diese zuzuführen, genügt es, das Zink in einem Tiegel zu schmelzen und mit einer Eisenstange umzurühren. In diesem Zustande zersetzt es das Wasser beim Kochen unter Entwicklung von ganz reinem Wasserstoff und wird auch von verdünnter Schwefelsäure leicht angegriffen. Er empfiehlt ein derartig durch *Eisen activ gemachtes* reines Zink für die toxikologische Analyse.

J. Ville stellte (1) durch Behandlung von kohlens. Zink mit Kalihydrat *krystallisirtes Zinkoxydhydrat* $Zn(OH)_2$ dar. Um gute Resultate zu erhalten, mufs man ungefähr doppelt soviel einer 10 procentigen Kalilösung anwenden, als theoretisch nöthig wäre, um alles Zink im Carbonat durch Kalium zu ersetzen. Das neutrale Zinkcarbonat wird sehr fein gepulvert in die Kalilösung eingetragen und innig mit derselben gemischt. Schon nach einigen Minuten beobachtet man kleine Krystalle, deren Vergröfserung man unter dem Mikroskop verfolgen kann, und in 20 bis 30 Minuten ist die Krystallisation vollendet. Anstatt des neutralen Carbonats kann man auch das basische Carbonat benutzen, nur tritt in diesem Falle die Krystallisation weniger rasch ein. Die so erhaltenen Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Säuren und überschüssigem Kalihydrat. Je nach den Umständen erhält man Prismen oder Modificationen dieser Prismen, welche das Aussehen mehr oder weniger abgeplatteter Octaëder zeigen. Bei Anwendung von neutralem Zinkcarbonat erhält man ausschliefslich Prismen, bei Auwendung von basischem Carbonat die modificirten Prismen. Veränderungen in der Menge der angewandten Kalilösung bedingen auch Aenderungen in der Krystallform, so dafs man annehmen mufs, dafs die Bildung der Krystalle nicht nur in der Zersetzung des Carbonats durch das Alkalihydrat besteht, sondern dafs auch dem nebenbei entstehenden Zinkoxydkalium

(1) Compt. rend. **101**, 375.

eine wesentliche Rolle zukommt. Die Art der Wirkung dieses letzteren läfst sich aus folgenden Thatsachen entnehmen. 1) Vermehrt man die Menge des Kalihydrats, so erhält man eine Mischung von Prismen und Modificationen; bei einer bestimmten Kalimenge werden nur die Modificationen erhalten. 2) Eine Mischung von Zinkcarbonat und -hydrat giebt mit Kalihydrat ein Gemenge von Prismen und Modificationen, unter gewissen Verhältnissen auch nur die letzteren. 3) Eine genügend concentrirte Lösung von Zinkoxydkalium giebt mit neutralem Zinkcarbonat die modificirten Prismen. Unter den gleichen Bedingungen giebt das basische Zinkcarbonat die modificirten Prismen, neben einem amorphen Magma, aus Zinkhydroxyd und basischem Carbonat bestehend. 4) Vermehrt man in passender Weise das Kalihydrat, so giebt das basische Carbonat auch Prismen, welche von wenig amorpher Masse und einigen seltenen Modificationen begleitet sind. Aus diesen Thatsachen lassen sich die Aenderungen der Krystallform erklären, welche man bei der Krystallisation des Zinkhydroxyds beobachtet. Operirt man mit neutralem Zinkcarbonat und gebraucht man eine ziemlich concentrirte und hinreichende Lösung von Kalihydrat, so ist die Wirkung des letzteren vorwiegend; das Zinkoxydkalium entsteht in zu geringer Menge, um einen merklichen Einflufs auszuüben. Das Hydroxyd krystallisirt in Prismen. Wendet man ein basisches Carbonat an, so findet sich das Kalihydrat direct in Berührung mit viel Hydroxyd, mit welchem es sich zu Zinkoxydkalium verbindet. Die alkalische Lösung wird dadurch schwächer gemacht, die directe Wirkung auf das Carbonat ist entweder sehr schwach oder gleich Null; die Wirkung des Zinkoxydkaliums prädominirt und man erhält die modificirten Prismen. Auf gleiche Weise kann man sich auch die Aenderungen der Krystallform erklären, die eintreten, wenn man die Mengenverhältnisse der alkalischen Lösung ändert.

G. André (1) hat beobachtet, dafs, wenn man *Zinksulfat*

(1) Compt. rend. **100**, 241; Bull. soc. chim. [2] **43**, 272.

in wässerigem Ammoniak auflöst und in die abgekühlte Lösung einen Strom *Ammoniakgas* einleitet, sich am Boden der Flüssigkeit ölige Streifen bilden und daſs die Flüssigkeit beim weiteren Einleiten immer undurchsichtiger wird. Hört man jetzt mit dem Einleiten auf und läſst die Flüssigkeit ruhig stehen, so trennt sich dieselbe in zwei deutlich zu unterscheidende Schichten, welche auch beim Vermischen durch Schütteln und gelindes Erwärmen sich wieder bilden, wenn man die Flüssigkeit aufs Neue der Ruhe überläſst. Fährt man mit dem Einleiten des Ammoniaks fort, so nimmt die untere Schicht immer mehr und mehr zu und in dem Maſse, als die obere verschwindet, setzt sich ein reichlicher, aus kleinen verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag von der Zusammensetzung $ZnSO_4 . 4 NH_3 . 3 H_2O$ ab. Die untere Schicht, sich selber überlassen, krystallisirt im Allgemeinen nicht; doch setzt sie manchmal nach einigen Tagen groſse tafelförmige Krystalle von derselben Zusammensetzung ab. Fügt man zu dieser Schicht ein gleiches Volumen Alkohol, so mischen sich auch nach lebhaftem Schütteln die beiden Flüssigkeiten nicht miteinander. Allmählich sieht man jedoch an der Berührungsstelle feine Nadeln erscheinen, die auch die gleiche Zusammensetzung besitzen. Erhitzt man das Gefäſs, in welchem durch längeres Einleiten von Ammoniak ein reichlicher Niederschlag und eine homogene Flüssigkeit entstanden ist, auf 20°, so verschwinden die Krystalle unter Ammoniakentwickelung und an ihrer Stelle treten ölige Tropfen auf, welche bald eine immer gröſser werdende untere Schicht bilden. Gegen 28° sind alle Krystalle verschwunden und es existiren nur noch die zwei deutlich unterschiedenen Schichten. Gegen 36° wird die Flüssigkeit homogen. Kühlt man die untere Schicht für sich allein ab, so trübt sie sich, gegen + 1° scheiden sich ölige Tröpfchen ab, welche bei 6° wieder verschwinden. Die obere Schicht enthält nur sehr wenig Zink. Man kann diese beiden Schichten auch sehr leicht mit einer wässerigen Zinksulfatlösung und concentrirtem Ammoniak erhalten.

Derselbe (1) hat in analoger Weise eine *Ammoniakverbindung des Zinknitrats* dargestellt. Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von Zinknitrat, so löst sich der zuerst entstehende weiſse Niederschlag allmählich wieder auf und verdampft man vorsichtig eine derartige Lösung, so scheiden sich beim Erkalten sehr zerflieſsliche Krystalle der Verbindung $[Zn(NO_3)_2 . 4 NH_3]_3 . 2 H_2O$ ab. Verhindert man während des Einleitens eine Erhöhung der Temperatur und setzt man das Einleiten längere Zeit fort, so scheidet sich in einem gewissen Moment ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von der gleichen Zusammensetzung ab. Diese Verbindung verbreitet an der Luft einen starken Ammoniakgeruch und schmilzt beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak. Sehr löslich in wenig Wasser, wird es durch viel Wasser unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt. — Durch Einwirkung von Zink- und Bleioxyd auf Ammoniumnitrat gelang es Ihm, einige *basische Nitrate des Zinks und Blei's* darzustellen. Die Auflösung des gefällten Zinkoxyds in einer gleiche Theile Wasser und Ammoniumnitrat enthaltenden Lösung ist sehr langsam. Nach einstündiger Digestion scheiden sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten nicht sehr reichliche halbkugelförmige, aus strahlenförmig angeordneten Lamellen bestehende Krystalle ab, welche sich an der Luft nicht verändern und in kaltem Wasser unlöslich sind. Heiſses Wasser zersetzt sie unter Bildung von Zinkoxyd. Sie bestehen aus einem *ammoniakalischen basischen Zinknitrat* von ziemlich complicirter Zusammensetzung: $3 N_2O_5 . 13 ZnO . 4 NH_3 . 18 H_2O$. Durch Auflösen von feingepulverter Bleiglätte in Ammoniumnitrat entsteht ein ammoniakfreies *basisches Bleinitrat* $N_2O_5 . 2 PbO . 2 H_2O$ in kleinen Krystallen, welches schon von Chevreul (2) und Pelouze (2) auf andere Weise erhalten worden ist. Gieſst man die heiſse Mutterlauge von diesen Krystallen in viel kaltes Wasser, so scheidet sich ein weiſser voluminöser Nieder-

(1) Compt. rend. **100**, 639. — (2) Gmelin's Handb., 6. Aufl. (1875), **3**, 260.

schlag ab, welcher die gleiche Zusammensetzung zu haben scheint. Erhitzt man jedoch diese Mutterlauge mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre gegen 225°, so erhält man nach dem Erkalten aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehende Warzen, welche sich an der Luft sehr schnell trüben und aus einem mehr *basischen Nitrat* von der Zusammensetzung $N_2O_5 . 3PbO . 4H_2O$ bestehen.

H. Morin (1) hat bei näherer Verfolgung einer früheren Angabe von Schönbein (2), dafs bei der Einwirkung von *Cadmium auf Ammoniumnitrat* ein Nitrit entstehe, gefunden, dafs sich hierbei ein leicht krystallisirbares *ammoniakhaltiges Doppelsalz des Cadmiumnitrits* erhalten lasse. Man giefst eine durch Neutralisiren von reiner Salpetersäure (1,3 spec. Gewicht) mit reinem concentrirtem Ammoniak erhaltene Lösung von Ammoniumnitrat noch heifs auf Cadmiumgranalien, wodurch starke Temperaturerhöhung und stürmisches Aufkochen erfolgt. Die Reaction findet jedoch ohne Entwickelung eines Gases statt. Nach dem Erkalten und Filtriren erhält man eine schwach gelbe, alkalisch reagirende und nach Ammoniak riechende Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von Wasser trübt und beim Verdunsten über Chlorcalcium unter Abschlufs des directen Sonnenlichts nach einigen Tagen durchsichtige rhombische Prismen absetzt; die Krystalle sind nach dem Abtropfen und Trocknen luftbeständig, werden durch Wasser unter Bildung eines reichlichen flockigen Niederschlags von Cadmiumoxyd zersetzt, lassen sich dagegen aus ammoniakalischem Wasser umkrystallisiren. Beim Erhitzen schmelzen sie zuerst unter Entwickelung von Ammoniak; in dem Moment, wo die Entwässerung vollendet ist, tritt plötzliche Entflammung ein und schliefslich bildet sich unter Entwickelung rother Dämpfe wasserfreies Cadmiumoxyd. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Cd(NO_2)_2 . H_2O . 2NH_4NO_2 . CdO . 2NH_3$. Diese Krystalle scheinen das erste Beispiel eines krystallisirten Doppelsalzes des Ammoniumnitrits zu sein.

(1) Compt. rend. **100**, 1497. — (2) JB. f. 1861, 155.

A. Smolka (1) hat das von Löwe (2) beschriebene *Drittelbleinitrat* genau nach dessen Vorschrift dargestellt und untersucht und dadurch constatirt, dafs es verschieden ist von dem von Morawski (3) aus Plumbonitratoglycerid erhaltenen *Pentaplumbotrinitrat* $P_5N_3H_5O_{15}$. Seine Analysen führten für das Löwe'sche Salz auf die Zusammensetzung $6PbO . 2N_2O_5 . H_2O$. Auch die Eigenschaften stimmten mit den von Löwe angegebenen überein, nur dafs Er auch bei verschiedenen Darstellungen ein Salz mit dem gleichen Wassergehalt erhielt und dafs das Krystallwasser schon bei 115° vollständig entwich, während Löwe neben dem Salz mit 1 Mol. Wasser auch ein solches mit 2 Molekülen erhalten haben wollte und bezüglich des Krystallwassers angiebt, dafs dasselbe erst bei längerem Erhitzen auf 150 bis 160° fortgehen soll.

J. Nikoljukin (4) hat die Anwesenheit des *Bleitetrachlorids* (5) in dem bei der Einwirkung von Salzsäure auf Bleihyperoxyd entstehenden unbeständigen Producte nachgewiesen. Zur Trennung des Tetrachlorids von dem Dichlorid benutzt Er das verschiedene Verhalten desselben zum Chlorkalium und Salmiak. Das Bleitetrachlorid giebt mit *Chlorkalium* eine Doppelverbindung, die in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium leicht löslich ist, während von der entsprechenden Verbindung des Bleidichlorids sich nur eine sehr geringe Menge darin auflöst. Gerade entgegengesetzt ist das Verhalten zum Ammoniumchlorid, mit welchem das Tetrachlorid eine in einer concentrirten Salmiaklösung unlösliche Verbindung giebt. Durch die Bestimmung des Chlors mittelst Zersetzen von Jodkalium und des Blei's ergab sich mit hinreichender Schärfe die Zusammensetzung $PbCl_4$. Aus der salzs. Lösung des Bleitetrachlorids scheiden sich allmählich Chlor und krystallinisches Bleichlorid aus. Stürmisch verläuft diese Zersetzung beim Erwärmen. Freie und kohlens. Alkalien fällen Hyperoxyd. Die Doppelverbindungen

(1) Monatsh. Chem. 6, 195. — (2) JB. f. 1866, 235. — (3) JB. f. 1880, 608. — (4) Ber. (Ausz.) 1885, 370; Ausz. aus Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1885, 207. — (5) Vgl. JB. f. 1879, 279 f.

des Bleitetrachlorids mit den Chloralkalien sind ziemlich beständig; die citrongelben Krystalle des *Ammoniumchloriddoppelsalzes* zersetzten sich z. B. erst bei 120°. Durch wenig Wasser werden die salzs. Lösungen des Bleitetrachlorids und seiner Doppelsalze sehr schnell zersetzt, während eine gröfsere auf einmal eingegossene Wassermenge (auf 1 g der salzs. Lösung $^1/_2$ Liter Wasser) eine rothbraune Flüssigkeit bildet.

J. Wood und J. L. Borden (1) haben die Einwirkung des Ammoniaks auf Bleichlorid und -jodid näher untersucht. Bei dem Bleichlorid bildet sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade, wenn genügend Ammoniak vorhanden ist, das *Bleioxychlorid* $PbCl_2 . 3 PbO . H_2O$. Wird jedoch, wie es beim Kochen auf dem Sandbad der Fall ist, das Ammoniak zu schwach, so wird nur das *Oxychlorid* $PbCl_2 . PbO . H_2O$ gebildet. Das Bleijodid giebt mit Ammoniak übergossen schon in der Kälte das *Bleioxyjodid* $PbJ_2 . PbO$. Erhitzt man die Lösung, so erhält man Oxyjodide, deren Zusammensetzung von der Länge der Dauer des Erhitzens abhängt. Wird durch das Kochen auf dem Sandbad die ammoniakalische Lösung schwächer, so wirkt das zu viel entstandene Bleioxyd auf das Ammoniumjodid unter Bildung von Bleijodid und Ammoniak ein, so dafs auch hier wieder die Tendenz vorhanden ist, dafs das Oxyjodid $PbJ_2 . PbO$ entsteht.

W. A. Shenstone (2) hat beim Erhitzen von Kupfervitriol mit Wasser in Röhren auf 200° schöne grüne Krystalle erhalten, welche einem *Trikupfersulfat* $CuSO_4 . 2 Cu(OH)_2$ entsprachen. Dieselben bleiben beim Erhitzen bis 190° unverändert, sind unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Schwefelsäure. Nach den Messungen von H. A. Miers (3) sind die Krystalle rhombisch, a : b : c = 2,0116 : 1 : 1,3842. Beobachtete Formen 100, 010, 110, 230, 101, 201, 111, 641.

(1) Chem. News **52**, 43. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 375; vgl. eine Bemerkung von S. Pickering, Chem. News **52**, 2. — (3) Chem. Soc. J. **47**, 377.

Leitet man nach G. Andree (1) in eine gutabgekühlte gesättigte Lösung von *Kupfersulfat* einen starken Strom von Ammoniak, so erscheinen nach einer gewissen Zeit sehr feine Nadeln, und wenn man die Einwirkung des Ammoniaks genügend lange fortgesetzt hat, so gelingt es, das Kupfer vollständig zu fällen. Die Flüssigkeit ist kaum noch gefärbt und am Boden des Gefäfses hinterbleibt eine verfilzte Krystallmasse von *Cuprammoniumsulfat* $CuSO_4 . 4 NH_3 . H_2O$, welches in concentrirtem Ammoniak unlöslich ist, gerade wie dies auch bei der Ammoniakverbindung des Zinksulfats, die sich jedoch als Oelschichte abscheidet, der Fall ist. Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Röhre das Cuprammoniumsulfat mit dem 10fachen Gewicht Wasser, so findet man die Wände der Röhre mit einem schwarzen Niederschlag von Kupferoxyd überzogen. Dieses schwarze Oxyd bildet sich gleichfalls, wenn auch nur in kleiner Menge, beim Verdampfen einer Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak. Bringt man in einem Kolben, welcher nur mittelst einer ausgezogenen Röhre mit der Luft in Verbindung steht, Cuprammoniumsulfat, Wasser und metallisches Kupfer zusammen und erwärmt gelinde, so sieht man in dem Mafse, als das Kupfer sich schwärzt, einen nicht sehr reichlichen schwarzen Niederschlag auf den Wänden des Gefäfses sich absetzen, welcher nach und nach apfelgrün wird. Decantirt man alsdann die Flüssigkeit und bringt sie aufs neue mit Kupfer in Berührung, so werden neue Mengen des grünen Niederschlags, welcher aus einem *basischen Kupfersulfat* $7 CuO . 2 SO_3 . 7 H_2O$ besteht, erhalten. Dieses basische Sulfat scheint überhaupt unter den verschiedensten Umständen sich zu bilden. Es entsteht aus dem blauen basischen Salz, welches man durch Fällen von Kupfersulfat mit einer ungenügenden Menge von Ammoniak erhält, durch Erhitzen in einer Lösung Ammoniumsulfat. Zuerst findet einfache Lösung statt, aber bei weiterem Zusatz von blauem basischen Sulfat erscheint der apfelgrüne Niederschlag. Löst man Kupferoxyd bis zur Sättigung in Ammoniumsulfat

(1) Compt. rend. **100**, 1138.

auf und gießt die Flüssigkeit in kaltes Wasser, so bildet sich ein blauer Niederschlag von der Zusammensetzung $4CuO.SO_3.16H_2O$, und wird dieses basische Salz mit Ammoniumsulfatlösung erhitzt, so erhält man wieder den apfelgrünen Niederschlag $7CuO.2SO_3.7H_2O$. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man die Lösung des Kupferoxyds in Ammoniumsulfat mit überschüssigem Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 200° erhitzt. Ein in der Kälte dargestelltes Gemenge gleicher Volumina der gesättigten Lösungen von Kupfersulfat und Cuprammoniumsulfat giebt gleichfalls Veranlassung zur Bildung des apfelgrünen basischen Sulfats. Ebenso erhält man es, wenn dieses Gemenge im zugeschmolzenen Rohr gegen 150° erhitzt wird. Man kann diese Verbindung mit kaltem Wasser waschen, ohne sie zu verändern; wird sie längere Zeit mit schwefels. Ammoniak erhitzt, so löst sie sich theilweise und giebt eine blaue Lösung.

F. Raschig (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung der *Kupferchloride* auf Schwefelmetalle ausführlicher veröffentlicht.

A. Piccini (3) hatte früher bei Seinen Untersuchungen über die *Fluoroxytitanate* kleine feine Nädelchen beschrieben, welche in sehr geringer Menge neben den Octaëdern der Verbindung $TiO_2F_2.3NH_4F$ sich ausscheiden. Größere Mengen dieser Substanz erhält man nach Seinen (4) neueren Mittheilungen in folgender Weise. Man läßt einen Ueberschuß von Baryumhyperoxydhydrat auf eine 5 procentige Titansäurelösung einwirken, filtrirt und fügt verdünntes Ammoniak hinzu, bis der sich bildende Niederschlag kaum mehr sich auflöst, gießt tropfenweise in eine concentrirte Lösung von Fluorammonium und schüttelt um. Nach einigen Minuten behandelt man mit Ammoniak, bis man einen dauernden Niederschlag erhält, rührt um und filtrirt nach einigen Stunden. Wird das Filtrat im

(1) Ann. Chem. **228**, 1. — (2) JB. f. 1884, 432. — (3) JB. f. 1884, 438; f. 1883, 407. — (4) Ber. (Ausz.) 1885, 697; Ausz. aus Atti d. Acc. d. Lincei 1885, 682.

Vacuum concentrirt, so erhält man jene feinen gelben Nädelchen, die frisch aus der Flüssigkeit genommen glänzend und durchsichtig sind, beim Trocknen aber undurchsichtig werden. Ihre Zusammensetzung ist $2TiO_2F_2 . 3NH_4F$. Sie zeigen in vielfacher Beziehung Aehnlichkeit mit dem von Marignac (1) beschriebenen Fluor-Fluoroxyammoniumniobat $NbF_5 . NbOF_3 . 3NH_4F$. Behandelt man eine Lösung des octaëdrischen Fluoroxytitanammoniums mit einem löslichen Baryumsalz, so erhält man einen flockigen, in Säuren leicht löslichen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet an der Luft unverändert bleibt. Seine Zusammensetzung ist $TiO_2F_2 . BaF_2$. Er glaubt daraus durch Schwefelsäure die Säure $TiO_2F_2 . 2HF$ in Freiheit setzen zu können.

Derselbe (2) machte weitere Mittheilungen über einige den Sesquioxyden entsprechende *Titanverbindungen* (3). Wird nach der Methode von Friedel und Guérin (4) dargestelltes *Titantrichlorid* mit *Fluorkalium* behandelt, so erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag von der Zusammensetzung $TiF_3 . 2KF$. In Wasser ist diese Verbindung kaum löslich, meistens aber in verdünnten Säuren mit grüner Farbe. Die sauren Lösungen mit Ammoniak oder Natron behandelt geben einen blauen Niederschlag, der an der Luft bald in Titansäure übergeht; sie entfärben Permanganatlösung und wirken überhaupt reducirend. *Titantrichlorid* mit *Fluorammonium* behandelt giebt in analoger Weise die Verbindung $TiF_3 . 2NH_4F$. Wird, anstatt das Fluorammonium zum Titanchlorid hinzuzufügen, das letztere ziemlich verdünnt in Fluorammoniumlösung gebracht, so erhält man das schon früher (3) beschriebene wenig beständige Doppelfluorid $TiF_3 . 3NH_4F$.

T. E. Thorpe (5) hat zwei *Sulfide des Titans* aufgefunden, welche dem Sesquioxyd Ti_2O_3 und dem Monoxyd TiO entsprechen. Als fein gepulvertes Titandioxyd in einem Porcellan-

(1) JB. f. 1865, 206. — (2) Ber. 1885, Ref. 257; Ausz. aus Atti d. Acc. d. Lincei Rdct. 1885, 47. — (3) JB. f. 1883, 407; f. 1884, 438. — (4) JB. f. 1875, 217. — (5) Chem. Soc. J. 47, 491.

schiffchen, welches in eine Porcellanröhre eingeschoben war, in einem langsamen Strom völlig reinen und trockenen, mit Schwefelkohlenstoffdampf beladenen Schwefelwasserstoffs schliefslich eine Stunde zur höchsten Gluth, welche mit einem Fletcher'schen Röhrenofen erreicht werden konnte, erhitzt wurde, war nach dem Erkalten keine Veränderung mit der Titansäure vor sich gegangen. Wenn Er aber den Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nicht vorher trocknete, erhielt Er ein grünschwarzes Pulver von *Titansesquisulfid* Ti_2S_3. Erhitzt man das Titansesquisulfid in einem Strom von trockenem und völlig sauerstofffreiem Wasserstoff, so erhält man *Titanmonosulfid* TiS (1) als schwarzes Pulver.

P. L. Huskisson (2) empfiehlt zur Reinigung des *Wismuths* folgende Abänderung des Löwe'schen Verfahrens (3). Die Wismuthlösung wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine blaue Farbe mehr zeigt, der Niederschlag in einer Mischung von Natronlauge (80 g NaOH im Liter) und ein Zwölftel ihres Volumens Glycerin gelöst, von Eisen- und Nickelhydroxyd abfiltrirt, mit einer Traubenzuckerlösung versetzt und durch Kochen die Abscheidung des Wismuths bewerkstelligt. Das so erhaltene Wismuth ist sehr rein, es ist namentlich vollkommen arsen- und kupferfrei.

A. Cavazzi (4) hat einige neue *Wismuthverbindungen* dargestellt. *Wismuthcitrat* $BiC_6H_5O_7$ erhält man durch Auflösen von basischem Wismuthnitrat in Citronensäure. Nach längerem Sieden scheidet sich das neutrale Citrat in Form weifser Körner ab, welche man durch wiederholtes Kochen mit verdünnter Citronensäurelösung und Auswaschen mit kaltem Wasser reinigt. *Basisches Wismuthcitrat* $BiC_6H_5O_7 . 4 BiO_3H_3$ erhält man, indem man eine Auflösung des neutralen Citrats in Ammoniak erhitzt. Beim Erhitzen ammoniakalischer Lösungen von Wismuthcitrat zum Sieden, scheinen sich auch *Wismuthammoniumcitrate*

(1) Vgl. von der Pfordten, JB. f. 1884, 439. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **15**, 668. — (3) JB. f. 1883, 393. — (4) Gazz. chim. ital. **14**, 289.

$BiO(NH_4)_2 . C_6H_8O_7$ und $BiO(NH_4)H . C_6H_8O_7$ zu bilden, welche jedoch nicht isolirt werden konnten. *Basisches Wismuthphosphat* $2 BiPO_4 . 3 Bi_2O_3$ erhält man, wenn man eine verdünnte ammoniakalische Lösung von 6 g Wismuthcitrat in eine andere von 10 g Natriumphosphat, 100 g Wasser und 50 ccm Ammoniak einträgt, als einen weifsen, in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Basisches Wismutharsenat* $BiAsO_4 . 3 Bi_2O_3$ erhält man wie den vorigen, wenn man Natriumarsenat anwendet, als weifsen, in Wasser unlöslichen, in Mineralsäuren löslichen Niederschlag.

Derselbe (1) hat mit Hülfe der von Ihm (s. oben) dargestellten Wismuthcitrate, welche durch Alkalien nicht gefällt werden, einige *Wismuthantimonate* dargestellt. Ein dem neutralen Wismuth entsprechendes Antimonat läfst sich nicht erhalten. Dagegen bildet sich das Salz $Bi_2O_3Sb_2O_5 . 2 H_2O = BiSbO_4 . H_2O$, wenn man eine Lösung von antimons. Kalium mit einer solchen von Wismuthammoniumcitrat versetzt. Die letztere erhält man dadurch, dafs man pulverisirtes Wismuthcitrat mit 15 bis 20 ccm Wasser übergiefst und tropfenweise starkes Ammoniak hinzusetzt, bis Lösung eingetreten ist und die alkalische Lösung einige Minuten zum Kochen erhitzt, bis saure Reaction eintritt. Beim Zusammentreffen der Antimonlösung mit der Wismuthlösung entsteht ein weifser Niederschlag, unzersetzbar durch Wasser sowohl in der Kälte als in der Wärme, löslich in Salzsäure und schwer schmelzbar; in der Glühhitze färbt er sich gelb, nimmt aber beim Erkalten seine Farbe wieder an. Er enthält ziemliche Mengen von Kaliumantimonat, so dafs möglicherweise ein *Doppelantimonat des Kaliums und Wismuths* vorliegt. *Basische Antimonate des Wismuths* $3 Bi_2O_3 . Sb_2O_5 . H_2O$ und $2 Bi_2O_3 . Sb_2O_5$ erhält man bei Anwendung gröfserer Mengen des Citrats und Lösungen, welche vorher mit Ammoniak stärker alkalisch gemacht worden sind.

In weiterer Ausdehnung Seiner Untersuchungen (2) über

(1) Gazz. chim. ital. 15, 37. — (2) JB. f. 1883, 280.

die Einwirkung von *Chlorwasserstoff* auf Sulfate hat C. Hensgen (1) auch diejenige auf *schwefels. Wismuth* studirt. Dieſsbezüglich constatirte Er zunächst, daſs das neutrale Salz $Bi_2(SO_4)_3$ unter starker Erwärmung Wasser aufnimmt, um dadurch überzugehen in das *Hydrat* der Formel $2[Bi_2(SO_4)_3] . 7H_2O$, welches letztere bei 100° in ein zweites Hydrat: $Bi_2(SO_4)_3 . 3H_2O$ sich verwandelt. Beide Hydrate lassen sich durch Behandeln mit kochendem Wasser überführen in die Verbindung $Bi_2O_3 . SO_3 . H_2O$. Das wasserfreie Sulfat nimmt Salzsäure unter Wärmeentbindung auf (nähere Angaben fehlen). — Auch auf *Antimonsulfat* $Sb_2(SO_4)_3$ lieſs Er Salzsäure wirken, ohne indeſs zu bestimmten Resultaten zu gelangen; letzteres nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 3 Mol. Wasser auf. Kocht man dieses *Hydrat* mit Wasser, so zersetzt es sich völlig unter Hinterlassung von Antimonoxyd.

Derselbe (2) hat die *Sulfate des Antimon-* und *Wismuthoxyds* (3) besonders in Beziehung auf ihr Verhalten gegen Wasser und Salzsäure näher untersucht. Zur Darstellung des *Antimonsulfats* wurde käufliches Antimonoxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Oxychlorid aufs Neue in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das rothe Antimonsulfür wurde im Kohlensäurestrom erhitzt, um es in das schwarze Trisulfid überzuführen, dieses mit Salpetersäure oxydirt und unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, bis sich Krystalle auszuscheiden begannen. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen feinen Nädelchen wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und auf Thonplatten über Schwefelsäure getrocknet. Nach einigen Wochen erhielt Er derart eine trockene Masse, welche jedoch kein homogenes Aussehen hatte. Die an der Peripherie befindlichen Theilchen hatten ihr krystallinisches Aussehen verloren und waren zu einem feinen Pulver zerfallen,

(1) Amsterd. Acad. Wetensch. Ber. 1884 (Juni). — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 401. — (3) Vgl. Schultz-Sellack, JB. f. 1871, 328; Leist, JB. f. 1871, 329.

die mittleren Partien bestanden aus kleinen glänzenden Nädelchen, welchen jedoch gröfsere und compactere Stücke beigemengt waren. Alle drei Krystallisationen sind nicht wasserfrei; bei keiner entspricht das Verhältnifs der Säure zur Base einer der beiden von Peligot (1) aufgestellten Formeln $Sb_2O_3 . 4SO_3$ und $Sb_2O_3 . 2SO_3$. Am besten entspricht die Zusammensetzung der kleinen glänzenden Nädelchen — d. h. des am besten charakterisirten Salzes — der Formel $Sb_2O_3 . 3SO_3$. Das wasserfreie neutrale Antimonsulfat $Sb_2O_3 . 3SO_3$ kann man erhalten, wenn man fein gepulvertes schwarzes Antimonsulfid in einer flachen Porcellanschale mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis die Schwefelsäurenebel beim Umrühren nicht mehr sichtbar sind und bis das Ganze in ein feines sandiges krystallinisches Pulver übergeführt ist. Das neutrale Salz ist sehr hygroscopisch; bis zu einer gewissen Grenze verliert es im Vacuum über Schwefelsäure nichts von dem angezogenen Wasser; die Krystalle verlieren an der Luft sehr rasch ihren Glanz und zerfliefsen; nach einiger Zeit scheiden sich aus der zerflossenen Masse Krystalle ab. So lange das Salz heifs ist, kann es jedoch ohne Veränderung zu erleiden in vorher erwärmte Flaschen übergefüllt werden. Wasser verbindet sich mit dem neutralen Salz unter starker Wärmeentwicklung und unter Festwerden wie mit Gyps; ein neuer Zusatz von Wasser verflüssigt es. Im Vacuum über Schwefelsäure gesteht diese Lösung zu einer grobkörnigen Krystallmasse, ohne jedoch ganz trocken zu werden. Durch wiederholte Behandlung mit viel kochendem Wasser kann es vollständig in Antimonoxyd und Schwefelsäure zersetzt werden. Das so erhaltene Antimonoxyd löst sich spurenweise in Wasser und ist lichtempfindlich. Wenn man das Antimonsulfat so lange durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt, so besteht der Rückstand aus einem *basischen Sulfat*, dem sehr nahe die Formel $5Sb_2O_3 . 2SO_3 . 7H_2O$ zukommt.

(1) JB. f. 1847 und 1848, 426.

Bei dieser Behandlung mit Wasser setzt sich anfangs der Niederschlag rasch ab, bald darauf ist diefs nicht mehr der Fall, er wird voluminös; noch später verwandelt er sich aufs neue in ein aufserordentlich feines Pulver, welches sich sehr rasch absetzt, während gegen das Ende der Operation sich die Wände des Gefäfses mit einer Schicht feiner mikroskopischer Krystalle bedecken. — Läfst man trockenes Salzsäuregas auf das neutrale Sulfat einwirken, so erhitzt sich dasselbe langsam immer mehr und mehr, es beginnt zu schmelzen, während ein weifses Sublimat von Antimonpentachlorid sich niederschlägt. Das Verhältnifs der absorbirten Salzsäure zum angewandten Sulfat ergab sich gleich 5,2 : 1. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs eine vollständige Zersetzung $6 HCl + Sb_2(SO_4)_3 = Sb_2Cl_6 + 3 H_2SO_4$ stattgefunden hat. Die Thatsache jedoch, dafs die ganze Masse nach dem Erkalten fest wird, gestattet mit grofser Wahrscheinlichkeit, den Schlufs zu ziehen, dafs die Salzsäure unter Bildung eines *Chlorosulfats* absorbirt worden ist. — Das *Wismuthsulfat* $Bi_2(SO_4)_3$ wird in ganz analoger Weise erhalten, wie das Antimonsulfat. Es bildet feine glänzende, sehr hygroskopische Nadeln, welche schon beim gelinden Erwärmen Schwefelsäure verlieren. Dampft man das neutrale Sulfat mit Wasser bei 100° ein, so erhält man ein wenig cohärentes Pulver von der Zusammensetzung $Bi_2(SO_4)_3 . 3 H_2O$. Behandelt man das Salz mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so erhält man, wenn alles Wasser verdampft ist, einen pulverförmigen Rückstand $2 [Bi_2(SO_4)_3] . 7 H_2O$. Zersetzt man das Sulfat durch wiederholte Behandlung mit viel Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so erhält man als Endproduct ein Salz von der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . SO_3 . H_2O$. Das gleiche Salz wird auch bei der Behandlung des Wismuthsulfats mit kochendem Wasser erhalten. Mit Salzsäuregas verbindet sich das neutrale Wismuthsulfat. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs unter günstigen Bedingungen 6 Mol. Salzsäure absorbirt werden und dafs diese Absorption von der Bildung eines Chlorosulfats und nicht von der Zersetzung in Chlorid und Schwefelsäure begleitet ist.

Nach F. Raschig (1) geht die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds* auf eine ammoniakalische Lösung des *Schwefelantimons* in der Weise vor sich, dafs nur ein kleiner Theil, etwa $^1/_6$, als Antimonsäure ungelöst bleibt, während die Hauptmenge, wenn genügend Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, als *antimons. Ammonium* in Lösung geht. Die Lösung des antimons. Ammoniaks trübt sich beim Erhitzen und liefert einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erkalten auch auf Ammoniakzusatz nicht mehr löst; auch in der Kälte trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit und giebt einen geringen Niederschlag von antimons. Ammoniak. Reichlicher erhält man dieselbe Verbindung, welche die Zusammensetzung $NH_4SbO_3 . 3H_2O$ besitzt und daher dem Fremy'schen metaantimons. Ammonium $H_2(NH_4)_2Sb_2O_7 . 5H_2O$ entspricht, wenn man die Lösung mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt. Die Lösung des antimons. Ammoniaks bietet ein bequemes Mittel antimons. Salze der Metalle darzustellen. Allerdings ist diese Lösung sehr verdünnt (1 Liter Flüssigkeit enthält kaum 5 g Antimon) und giebt daher selbst mit concentrirten Chlorkaliumlösungen keinen Niederschlag; dagegen geben selbst verdünnte Chlornatriumlösungen den bekannten Niederschlag von antimons. Natrium. In Magnesiumsalzlösungen entsteht kein Niederschlag, dagegen bedecken sich nach einigen Tagen die Wände des Gefäfses mit den hexagonalen Tafeln des *Magnesiumantimonats* (2); ebenso liefern ammoniakalische Kupferlösungen nach einiger Zeit kleine dunkelblaue Krystalle eines *Cuprammoniumantimonats* $CuSb_2N_3H_{21}O_{12} = Cu(ONH_4)OH . 2(NH_4SbO_3 . 2H_2O)$. Dieser Verlauf der Reaction des Wasserstoffhyperoxyds mit Schwefelantimon bietet einen neuen Beweis, dafs eine der Orthophosphorsäure entsprechende Antimonsäure nicht existirt. Eine solche müfste bei einem Alkaliüberschufs entstehen, auch ein dem phosphors. und arsens. Magnesiumammoniak analoges Doppelsalz, sowie eine dem phosphor- und arsenmolybdäns. Ammoniak entsprechende Verbindung liefern, was bis jetzt zu erweisen nicht möglich gewesen ist.

(1) Ber. 1885, 2743. — (2) JB. f. 1852, 384.

G. v. Knorre und P. Olschewsky (1) haben die Verbindungen der *Antimonsäure* mit *Kalium* und *Natrium* näher untersucht. Beim Zusammenschmelzen von 1 Thl. gepulvertem Antimon mit 4 Thln. Salpeter im schmiedeisernen Tiegel bei starker Rothgluth, Auslaugen der Schmelze mit kaltem Wasser und Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser, erhält man eine eisenfreie Flüssigkeit, welche beim Eindampfen das schon von Berzelius und Fremy beschriebene gummiartige *Kaliumsalz der Antimonsäure* vorstellt. Dasselbe hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $2 KSbO_3 . 3 H_2O$. Bei 185° enthält dieses Salz noch 2 Mol. Wasser. Betrachtet man dieses Wasser als Constitutionswasser, so kann ihm auch die Formel $2 KH_2SbO_4 . H_2O$ beigelegt werden; nimmt man nur 1 Mol. Wasser als Constitutionswasser an (bei 350° enthält es noch etwas über 1 Mol.), so würde ein saures Salz der Pyroantimonsäure $K_2H_2Sb_2O_7 . 2 H_2O$ vorliegen. Dieses Salz löst sich bei längerer Einwirkung leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser. Beim Einleiten von Kohlensäure entsteht nach einiger Zeit ein starker weifser Niederschlag von saurem antimons. Kali ($3 Sb_2O_5$ auf $2 K_2O$). Filtrirt man denselben ab und leitet aufs Neue Kohlensäure ein, so entsteht wiederum ein Niederschlag und auf diese Weise kann man schliefslich die Gesammtmenge des in Lösung befindlichen antimons. Kali's abscheiden. Diese Abscheidung beruht danach auf einer Zersetzung des gummiartigen Salzes durch Kohlensäure. Mit der Darstellung des körnigen antimons. Kali's $K_2H_2Sb_2O_7 . 6 H_2O$ haben Sie sich noch nicht genügend beschäftigt. Die Existenz des zerfliefslichen antimons. Kali's $K_4Sb_2O_7$ scheint Ihnen vorläufig unwahrscheinlich zu sein. Die von Fremy wahrgenommene Zerfliefslichkeit rührt wohl nur von der Anwesenheit von Kaliumcarbonat her. Das beim Einleiten von Kohlensäure entstehende *saure antimons. Kali* enthält Antimonsäure und Kali im Verhältnifs 3 : 2. Der Wassergehalt des an der Luft getrockneten Salzes ist jedoch durchaus nicht constant (19 bis 24 Proc.). Bei 100° getrocknet enthält

(1) Ber. 1885, 2353.

das Salz noch 9,8 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $3Sb_2O_5 . 2K_2O . 7H_2O$, bei 200° noch 6,05 Proc. = 4 Mol. H_2O; bei 350° noch 3,56 Proc. = 2 Mol. H_2O. Das Salz ist in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer löslich; erhitzt man es aber längere Zeit mit Wasser auf 180°, so geht eine nicht unbeträchtliche Menge antimons. Kaliums in Lösung. — Das *antimons. Natrium* $Na_2O . Sb_2O_5$ läfst sich rein durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Natriumacetat erhalten; aufserdem entsteht dasselbe auch noch durch Kochen von Antimonpentasulfid mit Natronlauge, oder durch Behandeln der Lösungen von Antimonoxydverbindungen (Brechweinstein u. s. w.) mit heifser Natronlauge und Oxydationsmitteln wie Kaliumdichromat, Kaliumferricyanid, Wasserstoffhyperoxyd. Die bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Salze besitzen einen andern Wassergehalt als die bei Siedehitze dargestellten; die ersteren $7H_2O$, die letzteren $6H_2O$. Bei 350° enthalten dieselben noch 1 Mol. H_2O, welches als chemisch gebunden angenommen werden mufs, so dafs die Salze sich von der *Pyroantimonsäure* $Sb_2O_7H_4$ ableiten.

A. Ditte (1) hat eine gröfsere Untersuchung über das *Vanadium* begonnen und zuerst Seine Beobachtungen, die Er mit der *Vanadinsäure* gemacht hat, mitgetheilt. Erhitzt man vanadins. Ammonium in einem geschlossenen Platintiegel, so wird die Vanadinsäure theilweise reducirt und man erhält ein an der Oberfläche blau, in den tieferen Partieen dunkelgrün gefärbtes Pulver, ein Gemenge der Oxyde V_2O_4 und V_2O_3, vorwiegend das letztere enthaltend. Dieses Gemenge wird durch Salpetersäure schon in der Kälte, rascher in der Wärme oxydirt, und wenn man die trockene Mischung so lange erhitzt, bis sie keine Dämpfe mehr entwickelt, so hinterbleibt reine *wasserfreie Vanadinsäure* V_2O_5 als röthlichgelbes Pulver. Dasselbe nimmt an der Luft zuerst 1 dann 2 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in ein tiefrothes, sammtartig aussehendes Pulver, das an der Luft unverändert bleibt, unter einer Glocke über Wasser noch weitere 6 Mol. Wasser aufnehmen kann, die es aber an der

(1) Compt. rend. **101**, 698.

Luft wieder verliert. Bringt man das Anhydrid der Vanadinsäure oder deren Hydrate mit wenig kaltem Wasser in Berührung, so verwandeln sie sich sofort in einen klebrigen, fast gallertartigen Teig, welcher sich vollständig in mehr kaltem und noch leichter in heifsem Wasser auflöst. Die filtrirte klare Flüssigkeit ist tiefblutroth gefärbt und enthält bei 20° gesättigt ungefähr 8 g Vanadinsäureanhydrid im Liter. Die rothe Lösung trübt sich weder beim Kochen, noch beim Vermischen mit Alkohol. Einige Tropfen Salpetersäure veranlassen die Bildung eines flockigen röthlichen Niederschlages, welcher sich in wenig mehr der Säure zu einer strohgelben Flüssigkeit löst, welche beim Verdunsten über Kalihydrat wieder eine rothe sammtartige Masse von *Vanadinsäurehydrat* hinterläfst. Setzt man Kochsalz, Chlorkalium oder andere Salze zu der rothen Vanadinsäurelösung, so entsteht ein flockiger rostfarbiger Niederschlag, welcher aus einer zweiten Varietät des *Vanadinsäurehydrats* besteht. Dieser Niederschlag verändert sich nicht beim Kochen, beim Auswaschen bleibt das Waschwasser so lange ungefärbt, als es noch Chlorkalium enthält, sobald aber nur noch Spuren von demselben vorhanden sind, färbt sich das Wasser hellgelb, während zugleich der Niederschlag eine Orangefarbe, wie Schwefelantimon annimmt. Der Niederschlag setzt sich sehr langsam in reinem Wasser ab; die Lösung bleibt noch nach 24 Stunden getrübt, das Filtrat ist klar, aber nicht mehr blutroth, sondern schön gelb, wie Kaliumchromatlösung gefärbt. Giefst man einige Tropfen Salpetersäure in eine farblose und kalte Lösung von Ammoniumvanadat, so beobachtet man zuerst die Bildung einer rothen Trübung, welche aber auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure verschwindet und man erhält eine johannisbeerrothe Flüssigkeit. Erhitzt man diese vorsichtig, so beginnt sie sich gegen 80° zu trüben, und der sich von da an bildende rothe Niederschlag nimmt immer mehr mit der Erhöhung der Temperatur zu. Die Abscheidung ist vollständig, wenn die Flüssigkeit siedet. Die so gefällte Vanadinsäure giebt nach dem Trocknen ein dunkelrothes Pulver, dessen Zusammensetzung und Aussehen dem oben erwähnten Hydrat $V_2O_5 . 2H_2O$

entspricht, aber andere Eigenschaften besitzt. Durch Wasser erleidet es keine Veränderung, es löst sich selbst bei 100° nur wenig darin und giebt eine gelbe Lösung. Die in der Kälte gesättigte Lösung enthält nur etwa 0,5 g Vanadinsäureanhydrid. Behandelt man das bei der Calcination des vanadins. Ammoniaks entstehende Gemenge der niederen Vanadinoxyde nicht mit Salpetersäure, sondern erhitzt dasselbe im Luftstrom auf 440°, so verwandelt es sich in ein hellgelbes, schwach grünliches Pulver, das gleichfalls aus reinem *Vanadinsäureanhydrid* besteht, aber eine zweite Modification desselben repräsentirt, welche den weniger löslichen Hydraten entspricht und welche man auch erhalten kann, wenn man diese Hydrate auf 350 bis 440° erhitzt. Dieses Anhydrid absorbirt kein Wasser aus der Atmosphäre und löst sich schwer in Wasser, indem die gleiche gelbe Lösung entsteht, wie bei den wenig löslichen Hydraten. Erhitzt man das Ammoniumvanadat nicht im geschlossenen Gefäſs, sondern bei Zutritt der Luft, so schmilzt, wenn man nicht zu viel des Vanadats angewandt hat, die erhaltene Masse zu einer tiefrothen Flüssigkeit, welche zu einer aus Nadeln gebildeten Krystallmasse von dunkelblauem Reflex erstarrt. Diese Masse, welche gewöhnlich für reines Vanadinsäureanhydrid gehalten wird, enthält noch von dem niederen Oxyd VO_2, welches ihm die eigenthümliche stahlblaue Farbe verleiht. Behandelt man die niederen Oxyde vorher mit Salpetersäure und schmilzt den Rückstand, so erhält man *reines geschmolzenes Vanadinsäureanhydrid*, welches zu einer schönen, aus fettglänzenden Nadeln bestehenden Masse erstarrt und statt des bläulichen Aussehens eine dunkel braunrothe Farbe besitzt. Es ist eine dritte Modification des Vanadinsäureanhydrids. In Berührung mit Wasser verbindet es sich nicht damit und löst sich auch darin kaum; die schwach gelblich gefärbte Lösung enthält in 1 Liter nur 0,05 g V_2O_5. Die Vanadinsäure präsentirt sich somit unter drei verschiedenen Formen, welche man den drei polymeren Modificationen des Phosphorsäureanhydrids (1) an die Seite stellen kann. Die erste Modi-

(1) JB. f. 1884, 358.

fication ist rothockerartig, sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet dunkelrothe lösliche Hydrate. Die blutrothe Lösung (8 g V_2O_5 im Liter enthaltend) wird durch Säuren und Salze verändert. Die zweite Modification ist gelb, zieht keine Feuchtigkeit an, sie entspricht den gelben Hydraten und giebt wie diese eine gelbe Lösung (0,5 g V_2O_5 im Liter). Die dritte Modification ist krystallisirt, verbindet sich nicht mit Wasser und ist fast unlöslich darin.

Derselbe (1) hat die Einwirkung einiger *Reductionsmittel auf Vanadinsäure* näher untersucht. Wasserstoff wirkt bei 100° noch nicht ein. Bei 440° findet langsame Reduction statt; die Säure wird zuerst blau (Vanadiumtetroxyd) und schliefslich dunkelgrün, indem sich Vanadiumtrioxyd bildet. Das gleiche Resultat erzielt man, nur rascher, bei Dunkelrothgluth. Erhitzt man Ammoniumvanadat im geschlossenen Gefäfs, so findet die gleiche Reduction statt, nur weniger vollständig, da man den Zutritt der Luft beim Erkalten des Tiegels nicht vollständig auszuschliefsen vermag. Unterwirft man geschmolzene und nachher wieder gepulverte Vanadinsäure der Einwirkung des Wasserstoffs, so ist die Reduction unvollständig, da der Wasserstoff nicht in das Innere der einzelnen Partikelchen einzudringen vermag. Ist die angewandte Vanadinsäure nicht vollständig frei von Vanadiumtetroxyd, wie sie z. B. beim Erhitzen des Ammoniumvanadats an der Luft erhalten wird, so ist es nicht möglich auf diesem Wege zu reinem Vanadiumtrioxyd zu gelangen. Eine solche Säure enthält ein besonderes Oxyd, welches durch Wasserstoff unter den angegebenen Verhältnissen nicht reducirt wird. Dieses *intermediäre Oxyd* kann erhalten werden, entweder indem man das Ammoniumvanadat an der Luft erhitzt, bis der Rückstand beinahe ganz geschmolzen ist, oder indem man eine gewisse Menge des bei der Calcination des vanadins. Ammoniums im geschlossenen Gefäfs erhaltenen Oxyds mit überschüssiger Vanadinsäure zusammen erhitzt und die erkaltete Masse durch Auskochen mit verdünntem Ammoniak

(1) Compt. rend. **101**, 1487.

von überschüssiger Vanadinsäure befreit. Es hinterbleiben schöne glänzende Nädelchen oder kleinere dunkelblaue Kryställchen vom Glanz des krystallisirten Siliciums. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $V_4O_9 = V_2O_4 . V_2O_5$. Dieses Oxyd löst sich, jedoch nur sehr langsam, in heifsem concentrirtem Ammoniak, indem es durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Ammoniumvanadat übergeht. Kochende Salpetersäure oxydirt es nur langsam, da sich die Krystalle an der Oberfläche mit einer Schicht von Vanadinsäure bedecken. Heifse Salzsäure löst es rasch zu einer dunkelbraunen, Oxychloride des Vanadiums enthaltenden Flüssigkeit. Das Oxyd V_4O_9 löst sich in geschmolzener Vanadinsäure, und ertheilt ihr, selbst wenn es nur in geringer Menge zugegen ist, seine charakteristische blaue Farbe. Das Vanadiumtrioxyd kann sehr rein erhalten werden, wenn man Ammoniumvanadat mit überschüssigem Schwefel erhitzt. Ebenso energisch wirkt oxals. Ammonium. Erhitzt man Vanadinsäure oder deren Ammoniumsalz mit überschüssiger arseniger Säure in einem Porcellantiegel, welcher in einem mit Kohle ausgefütterten gröfseren Thontiegel sich befindet, bis zur Rothgluth, so erhält man ein neues *intermediäres Oxyd* V_4O_7 als dunkelblaues krystallisirtes Pulver. Dieselbe Verbindung, nur nicht krystallisirt, erhält man auch, wenn man Ammoniumvanadat mit arseniger Säure in einer Röhre bis zur Verflüchtigung des Arseniks erhitzt. Mit rothem Phosphor erhitzt bildet, sich *Vanadiumtetroxyd*, das sich mit der entstandenen Phosphorsäure zu einem Salz verbindet. Schweflige Säure greift die Vanadinsäure erst bei Rothgluth und dann sehr langsam an. Es bilden sich schöne glänzende dunkelblaue Nadeln von Vanadiumtetroxyd. Nimmt man statt Vanadinsäure Ammoniumvanadat, so läfst sich die Reduction noch etwas weiter bis zur Bildung des Oxyds V_4O_7 treiben.

L. L'Hôte (1) stellt *reine Vanadinverbindungen* aus dem Vanadinit in folgender Weise dar. Zerriebener Vanadinit wird mit dem vierfachen seines Gewichts Kienrufs gemengt, mit Oel

(1) Compt. rend. **101**, 1151.

zu einem Teig angemacht, hierauf calcinirt und im trockenen Chlorstrom in einem Oelbad gegen 300° erhitzt. Schon gegen 210° beginnt das *Vanadylchlorid* $VOCl_3$ zu destilliren und kann in abgekühlter U-röhre condensirt werden. Es stellt dann eine goldgelbe, sehr flüchtige Flüssigkeit dar, welche an der Luft rothe Dämpfe verbreitet, ein spec. Gewicht von 1,854 bei 18° besitzt und gegen 126,5° siedet. Aus dem Vanadylchlorid lassen sich dann die andern Vanadinverbindungen auf bekanntem Wege leicht erhalten.

H. Baker (1) hat, um die Aehnlichkeit der Vanadate mit den Phosphaten und Arsenaten nachzuweisen, eine genaue analytische und krystallographische Untersuchung der *Natriumvanadate* unternommen. Während Trinatriumphosphat- und arsenat in hexagonalen Prismen mit 12 Mol. Wasser krystallisiren, beschreibt Roscoe (2) das entsprechende Vanadat als nadelförmige, 16 Mol. Wasser enthaltende Krystalle. Seine eigenen Versuche haben aber ergeben, daſs auch ein Salz von gleicher Krystallform und gleichem Wassergehalt wie die erwähnten phosphor- und arsens. Salze gewonnen werden kann, daſs noch wasserärmere Verbindungen desselben Salzes existiren, und daſs auch eine dem Natriumfluorid-Natriumphosphat entsprechende Vanadinverbindung erhalten werden kann. Das *Natriumorthovanadat* $Na_3VO_4 . 12 H_2O$ läſst sich leicht gewinnen, wenn man überschüssige Natronlauge zu einer Lösung von Natriumpyrovanadat zufügt, oder indem man Vanadinsäure mit kohlens. Natron glüht und das Product aus verdünnter Natronlauge umkrystallisirt. Es zeigt längere oder kürzere, durch die basische Endfläche begrenzte hexagonale Prismen, zuweilen mit Spuren eines Rhomboëders. In krystallographischer Hinsicht stimmen sie mit dem analogen Phosphat und Arsenat vollkommen überein. Der optische Charakter aller drei Salze ist positiv. Ihre Refractionsindices sind :

(1) Ann. Chem. 229, 286; Chem. Soc. J. 47, 209. — (2) JB. f. 1870, 370.

$Na_3PO_4 . 12 H_2O$	o	Li — ;	Na 1,4486 ;	Tl —
	e	—	1,4539	—
$Na_3VO_4 . 12 H_2O$	o	1,5040	1,5095	1,5150
	e	1,5173	1,5232	1,5293
$Na_3AsO_4 . 12 H_2O$	o	1,4553	1,4589	1,4624
	e	1,4630	1,4669	1,4704.

Bei der Darstellung des beschriebenen Vanadats erhält man, besonders wenn die Lösungen sehr concentrirt waren oder viel überschüssiges Natronhydrat enthielten, auch Salze mit 10 und 8 Mol. Wasser. Das Salz $Na_3VO_4 . 10 H_2O$ existirt in zwei verschiedenen Modificationen. Die eine bildet Rhombendodekaëder, die andere, weniger häufig beobachtete, erscheint in hexagonalen Tafeln mit den Formen ∞P, $0 P$. Die Refractionsindices an geschliffenen und mit Glas bedeckten Krystallen bestimmt sind :

Rhombendodecaëder		Li 1,5244 ;	Na 1,5305 ;	Tl 1,5366
Hexagonale Tafeln	o	1,5332	1,5398	1,5460
	e	1,5408	1,5475	1,5537.

Das Salz $NaVO_4 . 8 H_2O$ (?) krystallisirt anscheinend in rhombischen Tafeln, die manchmal vierseitig, manchmal durch Zutritt eines stumpfwinkeligen Prismas auch achtseitig sind. Die Entfernung der Mutterlauge bietet grofse Schwierigkeiten, weshalb auch der Wassergehalt noch zweifelhaft ist. Phosphate und Arsenate, die den drei letzt erwähnten Vanadaten entsprechen, scheinen bis jetzt nicht bekannt zu sein; man kann sich aber leicht mittelst des Mikroskops überzeugen, dafs unter gewissen Bedingungen Krystalle auftreten, welche in ihrer Form den drei zuletzt beschriebenen Vanadaten vollkommen gleich sind. — Doppelsalze von Natriumphosphat resp. Natriumarsenat mit Fluornatrium sind wiederholt (1) beschrieben worden. Ein analog zusammengesetztes und isomorphes *Natriumvanadat-Natriumfluorid* $2 Na_3VO_4 . NaF . 19 H_2O$ bildet sich, wenn man

(1) Vgl. Briegleb, JB. f. 1855, 337; Rammelsberg, JB. f. 1864, 185 und Berl. Acad. Ber. 1880, 777; Baumgarten, JB. f. 1865, 219; Thorpe, JB. f. 1872, 207.

die theoretisch erforderlichen Mengen von Vanadinsäure, Soda und Fluornatrium zusammenschmilzt und das Product aus warmem Wasser umkrystallisirt, wobei sich klare Octaëder des regulären Systems, manchmal combinirt mit einem Rhombendodekaëder abscheiden. Aus diesen Versuchen ergiebt sich für Ihn, daſs die Aehnlichkeit zwischen Vanadin einerseits, Phosphor und Arsen andererseits gröſser ist, als man bisher angenommen hat.

Berthelot (1) berichtete über einen Fall der Verdampfung des *Quecksilbers* bei gewöhnlicher Temperatur, aus welcher hervorgeht, daſs auch *Dämpfe* von so geringer Spannung (0,0268 mm bei 20°) die Fähigkeit haben, sich unbegrenzt auszubreiten.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (2) empfehlen zur Darstellung von *schwefels. Quecksilberoxydul*, das Quecksilber in rauchender anhydridreicher Schwefelsäure (3) in der Kälte zu lösen. Wenn das Metall verschwunden ist, kann man das Gefäſs an einen warmen Ort stellen, um die letzten Spuren von schwefliger Säure auszutreiben. Es ist vortheilhaft, das Verhältniſs der Säure so zu wählen, daſs möglichst wenig von dem Schwefelsäureanhydrid unverbraucht bleibt, andererseits aber auch ein Ueberschuſs von Quecksilber vermieden wird. Das Product braucht dann nur mit Wasser zusammengebracht und gewaschen zu werden, um für den Gebrauch fertig zu sein.

K. Kraut (4) hat die Einwirkung der *Salpetersäure auf Quecksilberjodid* näher untersucht, da die Zuverlässigkeit der Angaben früherer Beobachter in Zweifel gezogen worden ist. Kochende Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht verwandelt Quecksilberjodid in unlösliches weiſses *jods. Salz* (5). Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wirkt nahezu wie die vorhergehende, nur geht ein kleiner Theil des Quecksilbers als Nitrat in Lösung. Kocht man 1 g Quecksilberjodid mit 75 ccm Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht, bis sich alles gelöst hat, so krystallisiren

(1) Compt. rend. **100**, 1327. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 639. — (3) Vgl. diesen JB. S. 397. — (4) Ber. 1885, 3461. — (5) Schlesinger hielt dieses Salz für Quecksilberjodid, während Jörgensen es richtig für jods. Quecksilberoxyd deutete; Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl., **3**, 774.

beim Erkalten der durch abgeschiedenes Jod gefärbten Lösung weifse perlglänzende Blätter der *Verbindung* $HgJ_2 . Hg(NO_3)_2$. Sie werden durch Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt. In Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht löst sich Quecksilberjodid erst nach langem Kochen. Läfst man die durch Jod gefärbte Lösung erkalten, so erscheinen rothe Krystalle von unverändertem Quecksilberjodid neben weifsen Krystallen der vorigen Verbindung. Kocht man, bis die Lösung farblos geworden, so erhält man nur die letzteren. Die von Liebig (1) und Riegel (1) beschriebenen rothen und weifsen Verbindungen von 4 und 3 Mol. Quecksilberjodid auf 2 Mol. Quecksilbernitrat wurden nach den gegebenen Vorschriften nicht erhalten, dagegen lieferte die Vorschrift von Preufs (1) die weifsen, schon oben beschriebenen Krystalle, welche somit die einzige derartige Verbindung zu sein scheint.

O. von der Pfordten (2) schlofs aus einer Angabe von Wöhler (3), dafs das mittelst Wasserstoff erhaltene citronens. Silberoxydul sich mit rother Farbe in Wasser löse, dafs auch anderen löslichen *Silberoxydulsalzen* diese rothe Farbe zukomme. Es ist Ihm in der That gelungen, bei der Einwirkung von *phosphoriger* und *schwefliger Säure* auf neutrale oder angesäuerte Lösungen von Silbernitrat und -sulfat rothgefärbte Flüssigkeiten zu erhalten. Ob diese Färbung wirklich von dem aufgelösten *Silberoxydulsalz* oder nur von feinvertheiltem Silber herrührt, bedarf noch einer genaueren Entscheidung.

E. Bohlig (4) hat das Verhalten des *Kaliumcarbonats zu Silbernitrat* näher untersucht. Wird Silbernitrat in überschüssiges Kaliumcarbonat gegossen, so ist der Niederschlag durch Beimengung von Silberoxyd oder in Folge der Bildung eines basischen Carbonats $3 Ag_2O . 2 CO_2$ dunkel gefärbt und das Filtrat enthält Kaliumdicarbonat. Will man daher reines Silbercarbonat erhalten, so mufs man die Silberlösung mit der gerade zu-

(1) Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl., **3**, 828. — (2) Ber. 1885, 1407. — (3) Ann. Chem. Pharm. **30**, 1. — (4) Arch. Pharm. [3] **23**, 381.

reichenden Kaliumcarbonatlösung fällen. Man erhält in diesem Falle einen rein weifsen Niederschlag.

A. Ditte (1) beschrieb Verbindungen des *Silbernitrats mit den Nitraten der Alkalimetalle.* *Kaliumsilbernitrat* $KNO_3 . AgNO_3$. Verdampft man langsam ein Gemenge dieser beiden Salze, so scheiden sich zuerst die in der Kälte weniger löslichen Krystalle des Kalisalpeters aus, bis in der Mutterlauge 3 Mol. Silbersalz auf 1 Mol. Kaliumnitrat vorhanden sind. Die sich jetzt abscheidenden Krystalle leiten sich auch noch von einem geraden rhombischen Prisma ab, zeigen jedoch zahlreiche Modificationen. Sie besitzen am häufigsten das Aussehen dicker Tafeln, indem sich zwei parallele Flächen viel stärker als die andern entwickeln. Sie bestehen aus dem Doppelsalz von der obigen Formel. Wasser entzieht dem letzteren Silbernitrat, so dafs die Bildung desselben erst möglich wird, wenn ein gröfserer Ueberschufs von Silbernitrat in der Lösung vorhanden ist. *Rubidiumsilbernitrat* $RbNO_3 . AgNO_3$ entsteht in ganz ähnlicher Weise in schönen glänzenden Krystallen. Auch das *Cäsiumnitrat* bildet wahrscheinlich eine ähnliche Doppelverbindung. *Ammonium-Silbernitrat* $NH_4NO_3 . AgNO_3$. Verdampft man eine Lösung der beiden Nitrate, in welcher das Silbernitrat vorherrscht, so scheidet sich dieses zuerst aus. Befindet sich in der Mutterlauge genügend Ammoniumnitrat, so erhält man bald die Krystalle des Doppelsalzes; es sind dicktafelige glänzende durchsichtige Krystalle, ganz wie die des Kaliumsalzes aussehend. *Natrium-Silbernitrat.* Um zu constatiren, ob, wie Rose (2) annimmt, nur eine isomorphe Mischung der beiden Salze, oder ein bestimmtes Doppelsalz sich bei der Krystallisation abscheidet, hat Er Mischungen von verschiedenen Verhältnissen zur Krystallisation eingedampft und die einzelnen Abscheidungen analysirt. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden. Ist das Silbernitrat im Ueberschufs, so bestehen die ersten Krystallisationen aus reinem Silbernitrat; wird aber im Verlauf die Lösung so reich an Natriumnitrat, dafs sich dieses abzuscheiden beginnt, so

(1) Compt. rend. **101**, 878. — (2) JB. f. 1857, 255; f. 1859, 230.

zwingt es seine Form dem Silbernitrat auf und von diesem Moment bis zum Ende der Krystallisation erhält man nur Rhomboëder. Dieselben entsprechen keiner bestimmten Doppelverbindung der beiden Salze, sondern die Zusammensetzung wechselt mit derjenigen der Mutterlauge, aus welcher sie sich abscheiden. Der Dimorphismus des Silbernitrats tritt hier sehr deutlich hervor, obgleich es Ihm niemals gelang, von Natriumnitrat freie Rhomboëder zu erhalten. Mit *Lithiumnitrat* lassen sich ähnliche Verhältnisse beobachten. Unter 10° krystallisirt es bekanntlich mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser; läſst man daher unter diesen Bedingungen krystallisiren, so krystallisiren die beiden Salze getrennt heraus. Ueber 15° krystallisirt aber das Lithiumnitrat wasserfrei in Rhomboëdern und unter diesen Umständen erhielt Er rhomboëdrische Krystalle, welche *Silbernitrat* und Lithiumnitrat in wechselnden Verhältnissen enthielten.

J. C. Booth (1) machte Angaben über die Reinigung von *Gold und Silber* im Tiegel, an Stelle der Cupellation.

H. Debray (2) machte gegenüber den Untersuchungen von M. Müller (3) über den *Goldpurpur* darauf aufmerksam, daſs Er schon früher (4) den positiven Beweis erbracht habe, daſs nur das metallische Gold das Zinnoxyd im Cassius'schen Goldpurpur färbe, und daſs Er nachgewiesen habe, daſs man auch mit Thonerde eine ähnliche Färbung hervorbringen könne.

L. Lindet (5) hat den von Ihm (6) früher beschriebenen Doppelchloriden des Golds und Phosphors analoge *Bromverbindungen* dargestellt. *Gold-Phosphorbromür* $AuBr . PBr_3$ erhält man beim Erhitzen von Goldbromür, welches man durch Zersetzung des Goldtribromids bei 150° erhält, mit Phosphortribromid in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150°. Ist diese Temperatur erreicht, so nimmt man die Röhre aus dem Oelbad, dreht sie um, um die unangegriffene Substanz von dem

(1) Chem. News **51**, 16. — (2) Compt. rend. **100**, 1035. — (3) JB. f. 1884, 455. — (4) JB. f. 1872, 275. — (5) Compt. rend. **101**, 164; J. pr. Chem. [2] **32**, 494. — (6) JB. f. 1884, 451.

Phosphorbromür zu trennen. Aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt die Doppelverbindung bald in grofsen, farblosen, einen schwachen grünlichen Reflex besitzenden schiefen Prismen. An trockener Luft ist sie beständig, von feuchter wird sie rasch, zunächst in Bromwasserstoff und phosphorige Säure zersetzt, welche letztere sofort Reduction zu Gold herbeiführt. — *Gold-Phosphorbromid* $AuBr_3 . PBr_5$ bildet sich durch Erhitzen der obigen Doppelverbindung mit Brom im zugeschmolzenen Rohr, sowie auch bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid und Brom auf feinvertheiltes Gold bei 150° und scheidet sich aus dem überschüssigen Brom beim Erkalten in grofsen dunkelrothen Krystallen ab, welche mit Brom gewaschen und im Vacuum bei 50° von letzterem befreit werden. Phosphortribromid übt darauf bei 180° eine reducirende Wirkung aus. Es entwickelt sich Phosphorpentabromid und es entsteht Gold-Phosphorbromür. Aus diesem Grunde läfst sich auch das Doppelperbromid durch Einwirkung eines Gemenges von Phosphortri- und -pentabromid auf schwammiges Gold nur zum Theil erhalten, weil die Reaction begrenzt ist durch die Tendenz des Phosphorbromürs, das Perbromid zu reduciren. Das Phosphortrichlorid wirkt nicht reducirend auf das entsprechende *Gold-Phosphorchlorid* $AuCl_3 . PCl_5$ und man kann deshalb diese Doppelverbindung erhalten, wenn man in Phosphortrichlorid gelöstes Phosphorpentachlorid auf Gold einwirken läfst. *Goldbromür-Phosphorchlorür* $AuBr . PCl_3$ ist schwierig in reinem Zustande darzustellen, da sich ihm die isomorphen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlichen Verbindungen $AuBr . PBr_3$ und $AuCl . PCl_3$ beimengen. Erhitzt man Goldbromür mit Phosphortrichlorid, so wandelt sich ein Theil des Goldbromürs in Goldchlorür und man erhält ein Gemenge von $AuBr . PCl_3$ und $AuCl . PCl_3$. Um diese Umwandlung zu vermeiden, setzt man dem Phosphorchlorür wenig Phosphorbromür hinzu und krystallisirt das ausgeschiedene Product, um eine kleine Menge von Gold-Phosphorbromür zu entfernen, aus Dreifach-Chlorphosphor um. Das Chlorobromür bildet schöne, stark lichtbrechende, farblose, manchmal etwas grünliche schiefe Prismen, ist an trockener

Luft beständig, an feuchter wird es zersetzt. Ein Goldchlorür-Phosphorbromür darzustellen gelang Ihm nicht.

Derselbe (1) hat ferner *Verbindungen des Goldtrichlorids mit den Tetrachloriden des Schwefels und Selens* dargestellt. *Gold-Schwefelperchlorid* $AuCl_3 . SCl_4$ entsteht, wenn man Halbchlorschwefel mit Goldschwamm auf 130° erhitzt und einen Strom trockenen Chlors hindurchgehen läfst. Sobald der Chlorschwefel mit Chlor gesättigt ist, wird das Gold angegriffen und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher das Doppelchlorid beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Es zersetzt sich sehr leicht und verliert sein Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur; durch Wasser wird es zersetzt unter Bildung von braunen Lösungen, aus denen sich allmählich Gold abscheidet, während gleichzeitig Schwefelsäure entsteht. *Gold-Selenperchlorid* $AuCl_3 . SeCl_4$. Um diese Verbindung krystallisirt zu erhalten, mufs man sich, da das Selentetrachlorid weder flüssig noch schmelzbar ist, des Arsentrichlorids bedienen. Man löst Selentetrachlorid in Arsentrichlorid auf, bringt dazu eine dem ersteren äquivalente Menge Gold und läfst darauf Chlor bei 130° einwirken. Beim Erkalten scheiden sich schön orangerothe tafelförmige Krystalle aus. Andere Chloride, wie *Arsentrichlorid*, *Siliciumchlorid*, *Antimonpentachlorid*, *Zinnchlorid*, *Titanchlorid* verbinden sich nicht mit Goldchlorid; sie lösen dasselbe in der Hitze auf und beim Erkalten krystallisirt das *Goldchlorid* in dunkelrothen abgeplatteten triklinen Prismen, welche oft mehrere Centimeter lang werden, heraus. Die Krystalle sind um so schöner, je gröfser die Löslichkeit des Goldchlorids in den anderen Chloriden ist. Dieselbe ist ziemlich bedeutend beim Arsen- und Antimonchlorid, schwächer beim Zinn- und Titanchlorid, sehr gering beim Siliciumchlorid. Ganz ähnlich läfst sich auch mittelst Arsen- und Antimonbromids das *Goldtribromid* krystallisirt erhalten.

Läfst man nach A. Cavazzi (2) trockenen *Phosphorwasserstoff* auf eine ätherische Lösung von wasserfreiem *Goldchlorid*

(1) Compt. rend. **101**, 1492. — (2) Gazz. chim. ital. **15**, 40.

in einer Kältemischung einwirken, so wird gerade soviel Phosphorwasserstoff absorbirt, als zur Bildung von *Goldphosphid* AuP entsprechend der Gleichung $PH_3 + AuCl_3 = AuP + 3HCl$ erforderlich ist. Das gefällte Goldphosphid (im Aether ist gleichfalls eine phosphorhaltige Goldverbindung gelöst enthalten) wird noch 3 bis 4 mal mit Aether gewaschen und über Aetzkali getrocknet. Es hat fast das Aussehen von gemahlenem Kaffee, wird an der Luft feucht und zersetzt sich unter Bildung von Säuren des Phosphors. Beim Kochen mit Wasser wird Wasserstoff und etwas Phosphorwasserstoff entwickelt. Das Gold, welches sich in kleinen glänzenden Blättchen abscheidet, verliert den Phosphor vollständig. In der Lösung befinden sich Phosphorsäure, phosphorige und unterphosphorige Säure. Eine kochende Kalilösung wirkt ähnlich, nur viel energischer ein. Das Gold scheidet sich in Form eines schnupftabakähnlichen Pulvers ab. Mit rauchender Salpetersäure entzündet sich das Phosphid, verdünnte scheidet nur das Gold schwammförmig ab und wandelt den Phosphor in Phosphorsäure um, unter Entwicklung von Stickoxyd und Untersalpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure reagirt in der Kälte nicht mit dem Phosphid, in der Wärme scheidet sich Gold ab und es bildet sich Phosphorsäure und schweflige Säure : $2AuP + 5H_2SO_4 = 2Au + 2H_3PO_4 + 5SO_2 + 2H_2O$. An der Luft entzündet es sich zwischen 100 und 110°. Im Kohlensäurestrom verflüchtigt sich in der Rothgluth aller Phosphor. Löst man das Goldchlorid in Alkohol auf, so wird von dem eingeleiteten Phosphorwasserstoff auch ebensoviel absorbirt, um Goldphosphid zu bilden. Dasselbe zersetzt sich jedoch in kurzer Zeit. Der vom Niederschlag abfiltrirte Alkohol enthält phosphorhaltige Verbindungen, vielleicht Phosphine. In wässeriger Lösung wird hauptsächlich Gold gefällt und Phosphorsäure gebildet. Von dem Phosphid entsteht nur eine sehr geringe Menge. Der Vorgang der Reaction läſst sich wohl durch folgende Gleichungen ausdrücken: I) $AuCl_3 + PH_3 = AuP + 3HCl$; II) $AuP + 3H_2O + AuCl_3 = 2Au + PO_3H_3 + 3HCl$; III) $3PO_3H_3 + 3H_2O + 2AuCl_3 = 2Au + 3PO_4H_3 + 6HCl$.

Nach A. B. Griffiths (1) schmilzt *Platin*, wenn es in Thierkohle eingebettet, in einem mit Thon lutirten Thontiegel in einem gewöhnlichen Windofen erhitzt wird, zu Kugeln zusammen, indem es Kohlenstoff aufnimmt, den es beim Auflösen in Königswasser als Graphit hinterläfst.

(1) Chem. News **51**, 97.



Organische Chemie.

Allgemeines.

W. Odling (1) machte Einwände gegen die empirische Bezeichnung und Vorschläge zur rationellen Bezeichnung der *organischen Verbindungen.*

O. Lehmann (2) hat Seine *mikrokrystallographischen Untersuchungen* fortgesetzt (3). — *p-Phenylchinolin* C_6H_5-C_9H_6N krystallisirt rhombisch, hemimorph; die Ausbildung der Krystalle, an denen (111), (001) und eine stumpfere Pyramide auftreten, ist sehr veränderlich mit den Lösungsmitteln. K. Oebbeke beobachtete nach Ihm an makroskopischen Krystallen desselben $(111) : (1\bar{1}1) = 46^0 17'$; $(111) : (\bar{1}11) = 46^0 55'$; $(111) : (11\bar{1}) = 27^0 15'$; $a : b : c = 0{,}9887 : 1 : 2{,}8906$. Zwillinge, Zwillingsebene (001), sind häufig, die Krystalle stoſsen mit der stumpferen Pyramide zusammen. *Chinonhydrodicarbonsäureäther* $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ krystallisirt nach A. Arzruni rhombisch; beobachtet (010), (110), (011), (012), (001); $a : b : c = 0{,}5345 : 1 : 0{,}4937$; $(110) : (010) = 61^0 52^1/_2'$; $(110) : (1\bar{1}0) = 56^0 18^1/_2'$; $(011) : (010) = 63^0 43^1/_2$; $(012) : (001) = 13^0 52'$; (011) :

(1) Chem. News **52**, 181, 203, 216. — (2) Zeitschr. Kryst. **10**, 1. — (3) JB. f. 1883, 461.

(110) = 78°2′; spaltbar nach (010) und (001); optische Axenebene (010); erste Mittellinie Axe c, Doppelbrechung negativ. — Lehmann findet, daſs die aus dem Schmelzfluſs erhaltenen Krystalle des *Chinonhydrodicarbonsäureäthers* mit den aus Lösungen erhaltenen übereinstimmen; bei rascher Abkühlung der überhitzten Lösung aber oder aus durch Colophonium verdickten Lösungen schieden sich neben rhombischen weiſse und grüne asymmetrische Krystalle aus. Die weiſsen und grünen Modificationen stehen zu einander in der Beziehung von physikalischer Polymerie, die Umwandlung derselben in einander findet bei einer bestimmten Temperatur ruckweise statt. In Berührung mit rhombischen Krystallen werden die beiden asymmetrischen labilen Modificationen von jenen aufgezehrt. — *o-Quecksilberditolyl* $Hg_{[2]}(C_6H_4CH_{3[1]})_2$ entsteht aus überkühltem Schmelzfluſs in einer labilen nadelförmigen Modification, welche allmählich in die stabile, in monosymmetrischen Octaëdern krystallisirende Modification übergeht; die labile Modification zeigt niedrigeren Schmelzpunkt. Auch stark erhitzte Lösungen in Anilin oder Benzol geben die labilen Krystalle, welche rhombisch oder monosymmetrisch zu sein scheinen. Aus mit Colophonium verdickten Lösungen scheidet sich die labile Modification aus, die Umwandlung in die stabile Modification findet schwierig statt und man kann deshalb Colophonium zur Herstellung von Dauerpräparaten verwenden. — *Quecksilberdinaphtyl* $Hg(C_{10}H_7)_2$ scheidet sich aus heiſser Anilinlösung in monosymmetrischen, häufig zu Zwillingen zusammentretenden Schuppen ab. Mit Colophonium verdickte Lösungen geben besser ausgebildete octaëdrische Krystalle neben Nadeln, welche eine labile Modification zu sein scheinen. — *p-Quecksilberditolyl* $Hg_{[4]}(C_6H_4CH_{3[1]})_2$ wird aus Anilin in rhombischen Prismen erhalten, auf Zusatz von Colophonium wachsen die Krystalle in anderer Richtung als ohne dasselbe. — *Acetanilid* $C_6H_5NHCO CH_3$ krystallisirt aus Anilin rhombisch; die überhitzte und rasch abgekühlte Lösung giebt eine, namentlich nach Zusatz von Colophonium leicht zu beobachtende, labile, wie es scheint monosymmetrische, bei niederer Temperatur schmelzende, phy-

sikalisch-metamere Modification. — Die Lösung in Anilin oder der Schmelzfluſs des *Triphenylguanidins* $C_6H_5N-C(NHC_6H_5)_2$ giebt eine labile Modification, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als die rhombische stabile Modification. Die geschmolzene Substanz erstarrt amorph und entglast, wenn einige Zeit der Ruhe überlassen. — Bleinitratlösung und Bromkaliumlösung geben einen Niederschlag von *Bromblei* in drei Modificationen, welche eine aus der anderen entstehen: zuerst kleine Sphärokrystalle als bräunliche Trübung, dann Nadeln und schlieſslich sechseckige Tafeln. Die Umwandlung der Nadeln in letztere ist merkwürdig, indem sie allmählich kleiner werden und schlieſslich Trichiten übrig bleiben, welche identisch sind mit den beim Wachsthum der Krystalle entstandenen (1). — Die bei Krystallisation des Phenylchinolins beobachtete *Contactbewegung* (2), welche auch in einer mit verdünntem Alkohol versetzten Lösung von Kautschuk in Benzol sehr schön zur Beobachtung gelangt, giebt Lehmann Veranlassung zu Betrachtungen über wirbelnde *Tropfen*, *Knoten-* und *Atomsysteme*.

Nach Demselben (3) erstarrt die geschmolzene *Zimmtsäure* zunächst in einer nadelförmigen Modification, welche von selbst, und schneller beim Erwärmen, in die blätterförmige übergeht. Beide Modificationen scheiden sich auch aus alkoholischer Lösung ab; die blätterförmige krystallisirt monosymmetrisch. — *Aethylaminchlorhydrat* erstarrt labil und geht bei bestimmter Temperatur in die stabile Form über. Erwärmen macht die Umwandlung rückgängig. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe stabil, monosymmetrisch. — *Methylaminchlorhydrat* tritt in salmiakähnlichen tetragonalen Skeletten auf. — *Chrysoïdinchlorhydrat* wurde einmal in labiler Form, in tetragonalen Pyramiden, durch Kochsalz aus seiner Lösung ausgeschieden. Die stabile, durch Salzsäure oder Salz gefällte Modification geht in die labile über, wenn sie schwach erwärmt wird. Erwärmt man indessen nur schwach und kühlt alsbald wieder ab, so entsteht

(1) JB. f. 1883, 5. — (2) JB. f. 1883, 6. — (3) Zeitschr. Kryst. **10**, 321.

eine dritte Modification in haarförmigen Krystallen. — Aus wässeriger Lösung krystallisirt *Protocatechusäure* in asymmetrischen Krystallen; diese verwandeln sich allmählich in eine andere asymmetrische Form, welche zu der ersteren im Verhältniſs der *physikalischen Metamerie* (1) steht. — *Benzylphenylnitrosamin* erstarrt wenig erhitzt und langsam abgekühlt in stabiler Form; der stark erhitzte und sehr rasch abgekühlte Schmelzfluſs liefert eine nadelförmige labile Form, welche früher schmilzt als die stabile und erwärmt in diese übergeht. Die Krystallform der stabilen Modification ist rhombisch, ihr Habitus hemimorph. — *Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumjodid* krystallisiren mit *Chrysoidinchlorhydrat* in Mischkrystallen; an die tetragonalen Krystalle der Jodide setzen sich haarförmige Krystalle des Chlorhydrats in Büscheln an, welche normal auf den Flächen der ersteren aufgewachsen und gegen ihre Enden hin immer intensiver gefärbt sind. — *Tetramethylammoniumchlorid* scheidet sich aus heiſser wässeriger Lösung in zwei Formen aus, in tetragonaler und monosymmetrischer Form; allmählich wird die erstere von der zweiten aufgezehrt; sie sind vielleicht im Wassergehalt von einander verschieden. Aus gemischten Lösungen des Chlorids und Jodids scheidet sich das Jodid in tetragonalen Prismen aus, an deren Enden sich die vierstrahligen Sterne des Chlorids in bestimmter Orientirung ansetzen. — Auch *Hydroxylaminchlorhydrat und Chlorammonium* krystallisiren in regelmäſsiger Anlagerung. — Von den durch Herrmann beobachteten Mischkrystallen des asymmetrischen *Succinylbernsteinsäureäthers* und rhombischen *Chinonhydrodicarbonsäureäthers*, welche theils die Form der asymmetrischen, theils die der rhombischen Substanz besitzen, enthalten nach Lehmann die asymmetrischen Krystalle vermuthlich die grüne labile asymmetrische Modification des Chinonhydrodicarbonsäureäthers. Die rhombischen Mischkrystalle enthalten wahrscheinlich eine nicht bekannte rhombische Modification des Succinylbernsteinsäureäthers.

(1) JB. f. 1877, 32.

P. Cazeneuve und J. Morell (1) machten über die krystallographischen Beziehungen der *Campher*substitutionsproducte eine Mittheilung. Die Substitution des Wasserstoffs im Campher durch Halogene verändert die Krystallform derselben vollständig. Chlor, Brom, Cyan, Jod und die Nitrogruppe vertreten sich krystallographisch gleichwerthig (sie sind isomorphotrop), wie der Vergleich der monoklin krystallisirenden Derivate : *α-Monochlorcampher, Monobromcampher, Cyancampher, Monojodcampher* und der rhombisch krystallisirenden Derivate : *Dichlorcampher, Monochlorbromcampher, Monochlornitrocampher, Dibromcampher, Monobromnitrocampher* zeigt; die Gleichwerthigkeit ist jedoch nicht absolut, sondern es finden Abweichungen statt, welche mit der Zahl der eintretenden Elemente oder Atomgruppen mehr hervorzutreten scheinen. — *Zinknitrocampher* $(C_{10}H_{14}(NO_2)O)_2Zn$ krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen, welche dem rhombischen System angehören; er ist nicht isomorph mit den obigen Disubstitutionsproducten.

F. Beilstein und E. Wiegand (2) machten Mittheilung „über einige *ungesättigte Verbindungen* der Fettreihe“. — Durch die Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure auf *Allylalkohol* entsteht kein Allylen sondern Condensationsproducte. — Aus einem Gemisch von 35 g *Allylalkohol* und 24 g *Chloroform*, gelöst in dem doppelten Volum Ligroïn, wurde durch Eintragen von 16 g Natrium, nachträgliches Erwärmen und Destillation *Methenyltriallyläther*, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 196 bis 205°, erhalten. Die Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf Allylalkohol und Chloroform lieferte Kohlenoxyd und Ameisensäure. — *Crotonsäure* wird aus Acetessigäther gewonnen, indem man denselben nach Wislicenus (3) mit Natriumamalgam aber bei Gegenwart von mehr Wasser reducirt, sodann mit Schwefelsäure ansäuert und direct mit Wasserdampf destillirt. Dem Destillat wird die Säure durch Aether entzogen. Das *Calciumsalz der Crotonsäure* $Ca(C_4H_5O_2)_2$

(1) Compt. rend. **101**, 438. — (2) Ber. 1885, 481. — (3) JB. f. 1869, 535.

krystallisirt leicht und ohne Krystallwasser. Das *Baryumsalz* $Ba(C_4H_5O_2)_2$ krystallisirt wasserfrei in Blättchen. — Aus Crotonylchlorid und Crotonsäureäthyläther mit Ammoniak erhielten Beilstein und Wiegand das *Crotonsäureamid* nur als einen in Wasser leicht löslichen Syrup, während Pinner (1) dasselbe als in Nadeln krystallisirende bei 149 bis 152° schmelzende Verbindung beschreibt. — Durch Erhitzen von Crotonsäure mit wässeriger Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfit im Rohr auf 150° erhält man Salze einer *Sulfobuttersäure*, deren *Baryumsalz* $C_4H_6SO_5Ba . 5H_2O$ aus der wässerigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt wird. Das *Bleisalz* $C_4H_6SO_5Pb$ wird durch Alkohol als bald erstarrendes Oel gefällt. — *Tiglinsäure* und *Angelikasäure* verbinden sich bei höherer Temperatur leicht mit Alkalisulfiten.

W. H. Perkin jun. hat Seine Untersuchungen fortgesetzt; der Inhalt der vorliegenden Abhandlung (2) „über die synthetische *Bildung geschlossener Kohlenstoffketten*“ ist schon theilweis nach früheren Veröffentlichungen mitgetheilt (3). Die erwähnte *Trimethylendicarbonsäure* bildet ein leicht lösliches, in vierseitigen Blättchen krystallisirendes *Ammoniumsalz*. Ein *Kupfersalz* $C_5H_4O_4Cu . H_2O$ scheidet sich beim Kochen der mit Kupfersulfat versetzten Lösung des Ammoniumsalzes in tiefblauen Krystallen ab, welche bei 160° unter Wasserverlust hellgrün werden, indessen das Wasser nicht vollkommen verlieren. Das *Baryumsalz* $C_5H_4BaO_4$ ist schwer löslich. Das *Bleisalz* $C_5H_4PbO_4$ ist unlöslich in kaltem Wasser, aus heifsem scheidet es sich amorph aus. Die Säure selbst krystallisirt nach Haushofer triklin; a : b : c = 0,7712 : 1 : 0,8702; α = 88°20′; β = 92°40′; γ = 92°38′; $\infty P \infty$ (a); $\infty \breve{P} \infty$ (b); 0P (e); $\infty P'$ (p); $,\bar{P},$ (r); $^1/_2,\bar{P},\infty$ (s); e : a = 92°36′; a : b = 92°34′; e : b = 88°48′; b : p = 129°14′; r : a = 137°33′; s : a = 118°00′; r : p = 126°47′. Der aus dem Silbersalz der Trimethylencarbonsäure und Jodäthyl erhaltene *Trimethylencarbonsäure-Aethyläther* destillirt

(1) JB. f. 1884, 934. — (2) Chem. Soc. J. **47**, 801. — (3) JB. f. 1883, 1015; f. 1884, 1080.

constant bei 133 bis 134°. — *Dibenzylmalonsäure* $(C_7H_7)_2C(COOH)_2$ wird neben Benzylmalonsäure (1) erhalten, wenn die Rückstände von der Darstellung und Destillation des Trimethylendicarbonsäureäthyläthers (2) unter vermindertem Druck destillirt werden. Sie ist wenig löslich in Wasser und krystallisirt in Prismen oder Nadeln, die bei 170 bis 172° schmelzen und bei höherer Temperatur Kohlensäure verlieren. — Das *Ammoniumsalz* der *Acetyltrimethylencarbonsäure* bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. In der Lösung desselben giebt Eisenchlorid einen dunkelbraunen Niederschlag, Ferrosulfat keine Fällung, Quecksilberchlorid einen in Nadeln krystallisirenden Niederschlag, Quecksilberchlorür (?) einen schwarzen Niederschlag. Das *Bleisalz* ist in heifsem Wasser löslich. Die Baryum-, Calcium-, Magnesiumsalze sind in Wasser löslich. Acetyltrimethylencarbonsäure kann mit alkoholischer Kalilauge gekocht werden ohne zersetzt zu werden. Beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein braunes Oel, welches ein Gemisch verschiedener Körper ist. — Das aus Acetyltrimethylencarbonsäure entstehende *Acetyltrimethylen* (3) wird leicht verändert, namentlich bei Einwirkung von Säuren; es scheint sich zu polymerisiren und deshalb ist auch die Ausbeute des Körpers bei Destillation der Acetyltrimethylencarbonsäure verhältnifsmäfsig gering. Acetyltrimethylen vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, vermuthlich dem Oxim. — Nach Haushofer krystallisirt *Benzoyltrimethylencarbonsäure* (4) monoklin; $a : b : c = 2{,}3298 : 1 : 2{,}1319$; $\beta = 83^{0}4'$; $0P$ (c); ∞P (p); $\infty P\infty$ (a); $-P\infty$ (r); $P\infty$ (s); Spaltung nach ∞P; $a : c = 96^{0}56'$; $a : r = 136^{0}13'$; $p : p = 133^{0}14'$; $s : a = 128^{0}42'$ $r : c = 140^{0}38'$; $p : c = 92^{0}50'$. — Eisenchlorid giebt in der Lösung des Ammoniaksalzes jener Säure einen hellrothen Niederschlag; Ferrosulfat, Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keine Fällung; das etwas lösliche Kupfersalz fällt als hellgrüner Nieder-

(1) JB. f. 1880, 885. — (2) JB. f. 1884, 1080. — (3) JB. f. 1884, 1081. — (4) JB. f. 1883, 1018.

aceta... liefert eine in heifsem Wasser lösliche weifse
Die B...enzoyltrimethylencarbonsäure kann ohne Ver-
mit Alk...alien gekocht werden. Das aus ihrem Aether
de, sch... erwähnte *Benzoyltrimethylen* (1) vereinigt sich
ähnlicher Temperatur nicht mit Brom und bei höherer
atur findet Bildung von Substitutionsproducten statt.
Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht aus
elben *ω-Monobrompropylphenylketon* $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2Br$;
elbe ist leicht löslich in Ligroïn, Alkohol, Chloroform,
ther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aceton und Essigäther,
löslich dagegen in Wasser; es schmilzt bei 37 bis 39°. Mit
Silbernitratlösung gekocht entsteht aus ihm ein öliger Körper,
wahrscheinlich ein Ketonalkohol. *ω-Monobrompropylphenylketon* entsteht auch aus *Benzoyltrimethylencarbonsäure* bei Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur. — Durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf *Benzoyltrimethylen* (1) bei Gegenwart von Salzsäure (2) entstehen zwei Basen, welche auf folgende Weise gewonnen wurden. 4 g des Ketons, 4 g Hydroxylaminchlorhydrat, 30 g Alkohol und wenige Tropfen Salzsäure wurden im Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Die aus dem Reactionsproduct durch Natriumcarbonat freigemachten Basen wurden sodann durch Aether getrennt. Die in Aether lösliche *Base*, ein dunkles amorphes Pulver, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{28}N_2O_2$; sie ist leicht löslich in Aceton, Anilin und Nitrobenzol, weniger löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Toluol und giebt braunrothe Lösungen. Die alkoholische, durch Zinkstaub und Ammoniak reducirte farblose Lösung wird an der Luft wieder oxydirt. Destillation mit Zinkstaub giebt ein nach Anilin, Destillation mit Natronkalk ein nach Benzonitril riechendes Oel. — Die Salze der Base geben blaue Lösungen mit rother Fluorescenz. Das *Chlorhydrat* $C_{30}H_{30}N_2O_2Cl_2$ ist löslich in warmem Wasser. Das *Platindoppelsalz* $(C_{30}H_{30}N_2O_2Cl_2)PtCl_4$ ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Die in Aether unlösliche *Base* $(C_{11}H_9NO)_n$ ist wenig

(1) JB. f. 1883, 1018. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 1081.

löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, leicht löslich in Aceton, Anilin und Nitrobenzol, sie giebt rothbraune Lösungen und ist amorph. In alkoholischer Salzsäure löst sie sich mit grünvioletter Farbe, die Lösung fluorescirt; concentrirte Schwefelsäure löst sie mit olivgrüner Farbe, Wasser fällt eine grüne Masse, vielleicht das Sulfat der Base.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki (1) wiesen in einer Abhandlung „über einige von der Stellung bedingte Reactionen" darauf hin, daſs *Oxyanthrachinone (Rufiverbindungen)* nur aus Derivaten der *m-Oxybenzoësäure* bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen. Diese Beobachtung findet ihre Erklärung in der leichten Abspaltung von Kohlensäure aus Oxysäuren, in welchen das Hydroxyl in Ortho- oder Parastellung sich befindet, wie in Salicylsäure und Paroxybenzoësäure, indem bei diesen Kohlensäure abgespalten wird, ehe die zu einer Anthrachinonsynthese nöthige Temperatur erreicht ist. — Ist in einer o- oder p-Oxysäure gleichzeitig ein zweites Hydroxyl in m-Stellung vorhanden, so scheint dieses die Abspaltung von Kohlensäure zu erschweren. *Kresorsellinsäure* (2) $C_6H_2(COOH_{[1]}, OH_{[3]}, OH_{[5]}, CH_{3[2]})$ giebt mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt *Dimethylanthrachryson*, welches in goldgelben Nadeln oder Blättchen krystallisirt und sublimirt, in Alkali mit gelber Farbe löslich ist und Beizen nicht färbt. — *Phloroglucincarbonsäure* $C_6H_2(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, OH_{[4]}, OH_{[6]})$, *β-Resorcylsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, OH_{[4]})$ und *Oxy-m-toluylsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, CH_{3[5]})$ geben keine Rufiverbindung. Bei Anwesenheit mehrerer Hydroxyle verläuft die Rufibildung nur glatt, wenn zwei derselben in Metastellung zum Carboxyl stehen. — Die Fähigkeit der Oxyanthrachinone zu färben ist von der Zahl und der Stellung der Hydroxylgruppen bedingt; die *Monoxyanthrachinone* färben nicht; unter den neun bekannten der zehn theoretisch möglichen Dioxyderivate färbt nur das Alizarin. Die färbenden *Trioxyanthrachinone* sind Monoxyalizarine; die nicht

(1) Ber. 1885, 2142. — (2) JB. f. 1883, 1145.

färbenden *Dioxyanthrachinone* gehen in der Kalischmelze in färbende Oxyalizarine über.

M. J. Lazarus (1) empfiehlt zur Trennung flüssiger *organischer Verbindungen*, deren Siedepunkte nicht allzunahe bei einander liegen, *Destillation im Wasserdampfstrom*, namentlich in den Fällen, wo bei niedrigen Temperaturen schon zersetzliche Substanzen, wie *Jodthiotolen* oder *Jodthioxen* vorliegen, um deren Trennung von *Toluol* resp. *Xylol* es sich in einem gegebenen Fall handelte. Um die Methode zu prüfen wurden Gemische von Toluol und Benzol mit Nitrobenzol, Toluol und Xylol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Nitrobenzol, Anilin und Nitrobenzol mit Wasserdampf fractionirt und wurden gute Resultate erhalten.

Auch E. Duclaux (2) wendet als Mittel um die Reinheit flüchtiger *organischer Verbindungen* festzustellen, oder sie zu reinigen, die fractionirte Destillation einer wässerigen Lösung derselben an; in den auf einander folgenden Theilen des Destillats nehmen die Mengen des Körpers nach einem für denselben charakteristischen Gesetz ab oder zu. Liegt ein Gemenge verschiedener Körper in der Lösung vor, so verhält sich bei der Destillation ein jeder, wie wenn er allein vorhanden wäre. Um über die Reinheit eines Körpers zu entscheiden, hätte man eine ein- oder zweiprocentige Lösung desselben zunächst durch Destillation in zwei Hälften zu theilen und diese fractionirter Destillation zu unterwerfen; verhalten sie sich gleich, so ist der Körper rein.

R. Lauch (3) empfiehlt nach einem Vorschlage v. Baeyer's, um Additionsproducte mit *Unterchlorigsäure* zu gewinnen, Chlorkalk von bekanntem Gehalt mit überschüssiger Borsäure zu versetzen, die berechnete Menge der organischen Substanz zuzufügen und im Dunkeln stehen zu lassen, bis die Lösung nicht mehr bleichend wirkt. Das Reactionsproduct wird sodann in Aether aufgenommen. — Aus Allyläthyläther wurde derart *Aethyl-*

(1) Ber. 1885, 577. — (2) Compt. rend. **101**, 1501. — (3) Ber. 1885, 2287.

chlorhydrin $C_3H_5Cl(OH)OC_2H_5$ (1), aus Bromallyl *Chlorbromhydrin* $CH_2Br-CHCl-CH_2OH$ (2), aus Diallyl *Diallyldichlorhydrin* $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ (3) gewonnen.

A. Colson und H. Gautier (4) fanden, dafs *Phosphorpentachlorid* chlorsubstituirend auf die *aromatischen Kohlenwasserstoffe* einwirkt und das Halogen zunächst in die Seitenketten eintritt. Je 10 ccm Xylol wurden mit 35 g Phosphorpentachlorid im Rohr zwei Stunden auf 190° erhitzt; die Chlorsubstitutionsproducte bleiben nach Entfernung des Chlorwasserstoffs und Phosphortrichlorids zurück. Aus *p-Xylol* entsteht das bei 100° schmelzende *p-Xylylenchlorid* $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (5), aus welchem das *p-Xylylenglycol* vom Schmelzpunkt 113° erhalten wurde. *o-Xylol* liefert das unter 2 mm Druck bei 145° siedende *o-Xylylenchlorid* (6), welches bei 54,5° schmilzt. — 7 ccm Toluol mit 30 g Pentachlorid erhitzt giebt *Benzalchlorid*. — 5,5 ccm *p-Xylol* mit 40 g Pentachlorid zwei Stunden auf 195° erhitzt liefert *p-Xylylentetrachlorid* $C_6H_4(CHCl_2)_2$ in bei 93° schmelzenden Krystallen, welche in Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und Alkohol löslich sind; mit Wasser erhitzt geht dasselbe in *Terephtalaldehyd* über. — Das auf analoge Weise gewonnene *o-Xylylentetrachlorid* $C_6H_4(CHCl_2)_2$ schmilzt bei 86° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Paraderivat. Es verliert sein Chlor beim Kochen mit Wasser und liefert dabei keine Säure.

C. Willgerodt (7) hat die Anwendung verschiedener Elemente, Oxyde, Sulfide und Sauerstoffsalze zur *Halogenübertragung* untersucht (8) und macht über Seine Versuche eine vorläufige Mittheilung. Die Voraussetzung, dafs jene Elemente und deren Oxyde u. s. w. Halogenüberträger sein würden, deren Chloride als solche wirkten, fand Derselbe bestätigt. Besonders kommt jene Eigenschaft dem *Eisen* und seinen *Oxyden* zu, Zusatz von Eisenspänen, Eisenfeilen oder Hammerschlag, Magneteisenstein, Rost, caput mortuum, Eisenglanz, Brauneisenstein,

(1) *Monooxäthylchlorhydrin*, JB. f. 1872, 332. — (2) JB. f. 1874, 343. — (3) Daselbst, 353. — (4) Compt. rend. **101**, 1064. — (5) Dichlorxylol, JB. f. 1867, 692. — (6) JB. f. 1884, 535. — (7) J. pr. Chem. [2] **31**, 539. — (8) Vgl. JB. f. 1862, 416; f. 1884, 469.

Eisensulfid, Eisenvitriol und Spatheisenstein befördern das Halogeniren der aromatischen Substanzen, auch gepulverter rother Ziegelstein wirkt in Folge seines Eisengehaltes. Ferner wurde *Antimon* und *Antimonoxyd*, *Zinn* und *Zinnoxyd* mit Erfolg verwerthet, dagegen scheint *Braunstein* nur vermöge seines Eisengehaltes zu wirken, weil Manganchlorür wirkungslos ist. *Wismuth*, *Schwefel*, *Arsen* und *amorpher Phosphor* zeigen nur geringe Uebertragungsfähigkeit, während *Natrium*, *Magnesium*, *Zink*, *Kupfer*, *Quecksilber*, *Nickel und Blei*, sodann *Selen*, *Silicium*, *Kohlenstoff* die Einwirkung von Chlor auf *Benzol* bei gewöhnlicher Temperatur nicht befördern. Bei Gegenwart von Eisen oder Eisenoxyden wurden aus Benzol *Monochlorbenzol*, *o-* und *p-Dichlorbenzol*, (1, 2, 4)-*Trichlorbenzol*, sowie (1, 2, 4, 5)-*Tetrachlorbenzol* erhalten; *Nitrobenzol* liefert *m-Monochlornitrobenzol*.

L. Meyer (1) theilte mit, dafs nach Versuchen von Ad. Scheufelen das Eisenbromid und Eisenbromür sich als vorzügliche Bromüberträger erwiesen, dafs dieselbe Wirkung aber auch *Eisenchlorid* (2) hat und bei Anwendung des letzteren die störende Wirkung von gebildetem Bromwasserstoff vermieden werde, indem sich Eisenbromid bilde und Chlorwasserstoff entweiche. Diese Beobachtung zeigt, dafs die Chlorübertragung keine einfache sogenannte Contactwirkung ist, vielmehr das Halogen des Ueberträgers sich an der Umsetzung betheiligt.

K. Elbs (3) theilte ein Verfahren zur Ausführung der *Synthesen* mittelst *Aluminiumchlorid* (4) mit. Aequivalente Mengen von *Kohlenwasserstoff* und *Chlorid* werden gemischt und zu der dem Chlorid gleichen Menge Aluminiumchlorid, welches sich mit Schwefelkohlenstoff in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben befindet, allmählich zugegeben; die Menge des Schwefelkohlenstoffs wird der des Chlorids gleich genommen. Nach vollendetem Eintragen wird mehrere Stunden lang zur Vollendung der Reaction auf dem Wasserbad erwärmt, danach allmählich mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt. Wenn das Reactionsproduct flüchtig ist wird es durch weitere Destillation gereinigt.

(1) Ber. 1885, 2017. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 469. — (3) Chem. Centr. 1885, 806 (Ausz.). — (4) Vgl. JB. f. 1877, 320; f. 1884, 528.

Ist es nicht flüchtig, so wird es von der Lösung des Aluminiumchlorids abgegossen, nach Zusatz von Natronlauge im Wasserdampfstrom erhitzt, dann ebenso nach Zusatz von Salzsäure behandelt, durch Erhitzen auf 110 bis 120° in einer Schale getrocknet und schliefslich durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Friedel-Crafft'sche Aluminiumchlorid-Synthese (1) gelingt leicht mit *Benzol* und seinen Homologen, weniger leicht mit *Diphenyl*, *Diphenylmethan*, schlecht mit *Naphtalin* und *Phenanthren*; *Anthracen* liefert überhaupt keine definirbaren Producte. Negative Gruppen erschweren die Reaction, am besten noch reagiren Phenole und Ketone, weniger gut Halogenderivate und Säuren; unangegriffen bleiben Nitroverbindungen. — Chlor- und Bromderivate reagiren gleich gut, Jodide eignen sich schlecht. Einfache Alkylhalogene und Säurechloride reagiren sehr gut; bei Chloriden mit aromatischem Kohlenwasserstoffrest finden complicirte Reactionen statt; negative Gruppen stören bei den Halogenderivaten nicht. Wenn mehrere Halogenatome im Molekül sind, entstehen verschiedene Producte. Gechlorte Aldehyde und Säuren reagiren nicht leicht und liefern complicirte Producte.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

Nach G. Jacquemin (2) stellt man reines *Dicyan* dar, indem man eine concentrirte Lösung von 1 Theil reinem Kaliumcyanid zu 2 Theilen Kupfersulfat in 4 Theilen Wasser gelöst allmählich unter Erwärmen auf dem Wasserbad zusetzt. Aus dem bei der Reaction gebildeten *Kupfercyanür* wird Dicyan freigemacht durch Einwirkung von concentrirter Eisenchloridlösung oder Braunstein und Essigsäure und so die ganze Menge des im Cyankalium enthaltenen Cyans als Dicyan gewonnen. Bei Anwendung von gewöhnlichem reinem Cyankalium enthält das entwickelte Gas nur Spuren von Kohlensäure.

(1) JB. f. 1877, 320; f. 1884, 528. — (2) Bull. soc. chim. [2] 43, 556.

J. A. Bladin hat Seine Abhandlung (1) über das Verhalten der aromatischen *o-Diamine gegen Cyan* und die dabei erhaltenen Chinoxalinderivate auch an anderem Orte (2) veröffentlicht.

O. von der Pfordten (3) fand, dafs alle Lösungen, welche freie *Cyanwasserstoffsäure* enthalten, mehr oder weniger schnell je nach der Concentration der Lösung und der Temperatur sich gelb bis roth, dunkelbordeauxroth färben und sich ein schwarzbrauner Niederschlag bildet. Diese Niederschläge, welche bis jetzt nur amorph erhalten wurden, sind *Condensationsproducte* der Cyanwasserstoffsäure, deren Entstehung das Vorhandensein von in gröfseren Mengen gelöstem Cyankalium zu bedingen scheint. Er citirt auch Wallach (4), nach welchem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankalium das Chrysean, sowie neben demselben auch der braunschwarze Niederschlag entsteht, weil der Schwefelwasserstoff als schwache Säure Blausäure freimacht.

A. Michael und G. M. Palmer (5) haben die Einwirkung von *Cyanwasserstoff* auf *aldehyd-* und *keton*artige Verbindungen untersucht und gefunden, dafs derselbe gleichzeitig oxydirend und reducirend wirkt. Versetzt man die alkoholische Lösung von 10 g *Benzil* in 100 ccm Alkohol mit 7,5 g Cyankalium und tropft 10 g concentrirte Salzsäure unter Umschütteln zu, so entsteht *Benzoësäure-Aethyläther* und *Benzaldehyd* (6). Die gleiche Umsetzung erfolgt, wenn Benzil mit Alkohol und concentrirter Blausäure auf 200° erhitzt wird. — *Benzochinon* giebt mit Cyankalium und Salzsäure in alkoholischer Lösung versetzt *Hydrochinon* und ein Oel, in welchem Aethylhydrochinon vermuthet wird. — *Benzoïn* mit absolutem Alkohol und Blausäure auf 200° erhitzt liefert *Benzoësäureäthyläther* und *Benzaldehyd* (6); der Ester entsteht durch Einwirkung von Blausäure auf *Benzaldehyd* unter denselben Versuchsbedingungen. Aus *Phenan-*

(1) JB. f. 1884, 671. — (2) Ber. 1885, 666. — (3) Ber. 1885, 1875. — (4) JB. f. 1874, 299. — (5) Am. Chem. J. 7, 189. — (6) Vgl. JB. f. 1883, 991.

threnchinon entsteht mit nascirender Blausäure eine Verbindung, welche nicht identisch ist mit der von Japp und Miller (1) erhaltenen.

E. Mulder (2) findet den Schmelzpunkt des *Bromcyans* bei ungefähr 52°; die früheren diesbezüglichen Angaben, welche zwischen 4 und 40° schwanken und die Ansicht, dafs es mehrere isomere *Bromcyane* gäbe (Wurtz, Dictionnaire de Chimie), werden damit corrigirt. Der Siedepunkt des Bromcyans liegt bei 61,3° (corr. 750 mm Druck).

E. Gossin (3) hat beobachtet, dafs die Zersetzung des *Jodcyans* durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte stattfindet (4).

J. F. Wilkes (5) theilte die Beobachtung mit, dafs *schwefels. Calcium (Gyps)* zersetzend einwirkt auf feuchtes *Cyankalium* unter Bildung von Cyanwasserstoff und hat auch bei anderen Salzen diese Eigenschaft gefunden.

O. T. Christensen (6) empfiehlt zur Darstellung von *Chromidcyankalium* $K_6Cr_2Cy_{12}$, das aus 50 g Kaliumdichromat durch Reduction mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure und Fällung mit Ammoniak erhaltene Chromoxydhydrat in Essigsäure zu lösen, im Wasserbad die überschüssige Säure zu vertreiben und mit Wasser auf 250 ccm zu verdünnen. Diese Lösung wird in eine kochende Lösung von 200 g 98 procentigem Cyankalium in 600 bis 700 ccm Wasser gegossen, sodann kurze Zeit gekocht und nach Filtriren auf 600 bis 700 ccm eingedampft. Die nach 12 Stunden abgeschiedene Krystallmasse wird mit wenig Wasser gewaschen und in der vierfachen Menge kochendem Wasser gelöst, wobei sich etwas Chromoxydhydrat abscheidet. Die sich ausscheidenden Krystalle werden mit Alkohol von 60 Proc. und dann mit reinem Alkohol gewaschen. Wie auch Kaiser (7) angiebt, ist das Salz hellgelb gefärbt und

(1) JB. f. 1883, 992. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **4**, 151. — (3) Bull. soc. chim. [2] **43**, 98. — (4) Vgl. Herzog, JB. f. 1880, 354. — (5) Chem. News **51**, 45. — (6) J. pr. Chem. [2] **31**, 163; Monit. scientif. [3] **15**, 633. — (7) JB. f. 1864, 65.

in Wasser klar löslich. — Aus der Mutterlauge kann durch Einkochen noch mehr desselben Salzes gewonnen werden; mehr als 50 Proc. des Chromoxyds bleiben indessen in Form eines anderen Salzes in Lösung. *Manganidcyankalium* $K_6Mn_2Cy_{12}$ (1) stellt man dar, indem man 3 g gepulvertes Manganoxydacetat (2) in eine kochende Lösung von 10 g 98procentigem Cyankalium in 30 bis 40 ccm Wasser einträgt. Die filtrirte Lösung scheidet rothbraune Nadeln ab, welche mit concentrirter Cyankaliumlösung gewaschen werden. — Anstatt des Manganacetats kann Manganphosphat $Mn_2(PO_4)_2 . 2H_2O$ (2) verwendet werden; von diesem werden 15 g in die kochende Lösung von 60 g Cyankalium in 200 ccm Wasser eingetragen und dann noch 15 bis 20 g Cyankalium in Stücken zugesetzt. — *Chromocyankalium* $K_8Cr_2Cy_{12} . 6H_2O$ entsteht durch Lösen von Chromoacetat in erwärmter 20procentiger Cyankaliumlösung und nachträgliches Zugeben von festem Cyankalium, wobei Luftzutritt auszuschliefsen ist; das sich ausscheidende dunkelblaue Salz besitzt die von Descamps (3) angegebenen Eigenschaften. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen *Chromidcyankalium*, welches Moissan (4) als Chromocyankalium beschrieb. — *Manganocyankalium* $K_8Mn_2Cy_{12} . 6H_2O$ (5) wird leicht erhalten durch Eintragen von 10 g Manganoacetat zu einer kochenden Lösung von 40 bis 45 g Cyankalium in 100 ccm Wasser; die ausgeschiedene grüne Verbindung geht auf Zusatz von 15 bis 20 g Cyankalium in Lösung und das dunkelblaue Manganocyankalium krystallisirt in quadratischen Tafeln aus. Zur Darstellung von *Kobaltidcyankalium* empfiehlt Christensen das Kobaltoacetat. Man löst 30 g Kobaltcarbonat in Essigsäure und giefst diese Lösung nach Filtriren und Eindampfen in eine warme Lösung von 120 g 98procentigem Cyankalium in 400 ccm Wasser und oxydirt sodann, indem man durch die Lösung Luft leitet. — Ueber die Farbe der Doppelcyanide macht Er einige Bemerkungen, auf die hier verwiesen sei.

(1) JB. f. 1867, 306; f. 1881, 316. — (2) JB. f. 1883, 365. — (3) In der JB. f. 1881, 316 f. ausgezogenen Abhandlung. — (4) JB. f. 1881, 319. — (5) JB. f. 1867, 306; f. 1881, 316.

H. Moissan (1) hat Seine Untersuchung über die als *Chromocyankalium* bezeichnete Verbindung, über welche schon berichtet wurde (2), an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht.

Wird nach A. Étard und G. Bémont (3) *Ferrocyankalium* erhitzt, bis es teigige Beschaffenheit annimmt, so entsteht Williamson's Salz (4) gemäfs der Gleichung $2(4KCN.Fe(CN)_2) = 6KCN + K_2Fe(CN)_4.Fe(CN)_2$, welches grofse gelbe Krystalle bildet und das in der Rothgluth in Cyankalium, Cyan und Eisen zerfällt. Das gleiche Salz entsteht durch Eintropfen von *Ferrocyankaliumlösung* in kochende Salmiaklösung unter Luftabschlufs : $2Fe(CN)_6K_4 + 6NH_4Cl = 6NH_4{-}CN + 6KCl + K_2Fe(CN)_4.Fe(CN)_2$. — Durch Behandeln gleicher Volume Salmiak und Ferrocyankalium, in erbsengrofsen Stücken, mit dem doppelten Volum Wasser von 25° erhält man ein Pulver, welches sich aus 35 bis 40 ccm warmem Wasser in gelblichen, stark lichtbrechenden Krystallen von der Zusammensetzung $Fe(CN)_6(NH_4)_3K.2NH_4Cl$ ausscheidet. — Gleiche Theile von *Ferrocyankalium und Salmiak* geben auf dem Wasserbad bis zur Sättigung gelöst ein gelbes Salz in Rhomboëdern von der Zusammensetzung $Fe(CN)_6.(NH_4)_2KH.2NH_4Cl$. — *Ferrocyanammonium* wird zweckmäfsig erhalten durch Neutralisation von Ferrocyanwasserstoff mit Ammoniak und Fällung mit Alkohol. Mit Salmiak vereinigt es sich zu Bunsen's Salz $(NH_4)_4(CN)_4Fe(CN)_2.2NH_4Cl.3H_2O$ (5), welches sich leicht zersetzt in Cyanammonium und Eisenchlorür.

A. Étard und G. Bémont (6) stellten ein *Glaukoferrocyanür* $C_{20}N_{25}H_{24}Fe_6K_2O$ dar, indem Sie eine Lösung von gleichen Theilen Salmiak und *Ferrocyankalium* 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmen und das ausgeschiedene grüne Pulver über Phosphorsäure trockneten. Mit Alkali gekocht wird jene Verbindung zersetzt: die Hälfte des Eisens fällt als Oxyd aus,

(1) Ann. chim. phys. [6] **4**, 136. — (2) JB. f. 1881, 319. — (3) Compt. rend. **100**, 108; J. pr. Chem. [2] **31**, 430. — (4) Phil. Mag. [3] **6**, 97. — (5) Ann. Phys. **36**, 404. — (6) Compt. rend. **100**, 275.

6,5 bis 6,7 Proc. des Stickstoffs entweichen als Ammoniak entsprechend $5NH_3$; und die Verbindung enthält 1,7 Proc. Wasser. Danach ergiebt sich für das Ferrocyanür die Formel $3[Fe(CN)_6\overset{II}{F}e]K_2(NH_4)_5(CNH)_2 . H_2O$ (?). — Dasselbe verliert im Vacuum auf 440° erhitzt 25,2 Proc. des Gewichts und der unlösliche, gelbliche Rückstand hat die Zusammensetzung $2[Fe(CN)_6Fe_2] . 2KCN$; mit Bromwasser behandelt giebt dies *Pyroderivat* eine blaue Verbindung $Fe(CN)_6Fe_2 . 8H_2O$, welche auch durch Oxydation an feuchter Luft aus demselben entsteht. Aus dem *Glaucoferrocyanür* bildet sich durch Einwirkung von Bromwasser eine dem Turnbullsblau ähnliche Verbindung $C_{11}H_9N_{14}Fe_4 . 2H_2O$.

R. Leuckart (1) theilt einige Reactionen aromatischer Cyanate vermittelt durch *Aluminiumchlorid* (2) mit. *Phenylcyanat* giebt mit *Benzol* das bei 159° schmelzende *Benzoylanilid;* die Bildung derselben verläuft in zwei Phasen, zuerst entsteht das salzsaure Salz des Cyanats, welches das *Chlorid der Phenylcarbaminsäure* ist und dieses setzt sich mit Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid um wie andere Säurechloride. — Wie Phenylcyanat wirkt *p-Toluylcyanat* und wie es scheint *Naphtylcyanat.* — Bei den Homologen des Benzols hat sich ergeben, daſs das Cyanat in die Parastellung zu der Seitenkette eintritt, wenn diese frei ist; indessen reagirt auch *p-Xylol.* Auch *Diphenyl, Naphtalin* und andere Kohlenwasserstoffe reagiren mit den Cyanaten. — Negative Atomgruppen, wie Cl, Br, NO_2, CN scheinen die Reactionen ganz zu verhindern. — *Phenole* reagiren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Cyanate, wie ohne dasselbe unter Bildung von *Carbaminsäureäthern*; die Vereinigung findet indessen leichter und bei niederer Temperatur statt. — *Phenetol* giebt mit Cyanat eine unzersetzt destillirbare bei 166° schmelzende Verbindung. — Die Reactionsfähigkeit der *Cyanate mit Aminen* wird durch die Gegenwart negativer Atomgruppen beeinfluſst; diese erschweren die Reaction in der Ortho- und Parastellung, weit

(1) Ber. 1885, 873. — (2) Siehe Friedel und Craffts, JB. f. 1877, 320; f. 1884, 528.

weniger in Metastellung; zwei negative Atomgruppen scheinen den Eintritt der Reaction ganz zu verhindern. — Mit *o-Diaminen* reagirt Phenylcyanat unter Bildung von *o-Amidodiphenylharnstoffen*, welche mit Salzsäure erhitzt unter Abspaltung von Anilin Condensationsproducte, mit salpetriger Säure scheinbar Azimidokörper liefern.

W. Hentschel (1) wendet sich gegen die von Leuckart (2) geäußerte Ansicht, nach welcher das aus *Anilinchlorhydrat* und *Phosgen* resultirende Rohproduct (3) nicht ein Chlorhydrat des Phenylcyanats, sondern eine *Phosgenphenylcyanat*verbindung $2\,C_6H_5NCO\,.\,COCl_2$ sein soll. Derselbe hat das *Chlorhydrat* des *Phenylcyanats* $C_6H_5NCO\,.\,HCl$ durch Einleiten von Salzsäure in reines Phenylcyanat dargestellt, es ist eine krystallinische, bei 45° schmelzende Masse.

R. Leuckart und M. Schmidt (4) haben die Einwirkung von *Phenylcyanat* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Phenole und Phenoläther untersucht. Mit *Phenol* und den *Naphtolen* entstehen die Aether der Phenylcarbaminsäure. *Phenylcarbaminsäure-Phenoläther* schmilzt bei 124°, *Phenylcarbaminsäure-α-Naphtoläther* bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 177°, *Phenylcarbaminsäure-β-naphtoläther* schmilzt bei 230°. — *Phenoläther* reagiren mit Phenylcyanat nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; aus *Anisol* wurden irisirende, weiße bei 168 bis 169° schmelzende Blättchen des *Anisanilids* $CH_3OC_6H_4CONHC_6H_5$ erhalten, welches durch Salzsäure in Chlormethyl, Anilin und *p-Oxybenzoësäure* gespalten wird. In den Verseifungsproducten der Rückstände ließ sich neben Paroxybenzoësäure vermittelst Eisenchlorid *Salicylsäure* nachweisen. Aus *Phenetol* entsteht in gleicher Weise das *Anilid* der *p-Aethoxybenzoësäure* in weißen bei 170° schmelzenden Nadeln; auch hier wurde Salicylsäure unter den Verseifungsproducten nachgewiesen. — *α-Naphtol-Methyläther* und *β-Naphtol-Methyläther* liefern mit Phenylcyanat anscheinend Anilide alkylirter Oxy-

(1) Ber. 1885, 1178. — (2) Ber. 1885, 874. — (3) JB. f. 1884, 482. — (4) Ber. 1885, 2338.

naphtoësäuren, welche unzersetzt destilliren, aus denen aber Oxynaphtoësäuren nicht erhalten werden konnten; unter den Spaltungsproducten treten stets die Naphtole auf. *α-Methoxynaphtoylanilid* bildet feine, bei 218° schmelzende Prismen, *β-Methoxynaphtoylanilid* lanzettförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 169°. — *Thiophen* giebt mit Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid irisirende Blättchen vom Schmelzpunkt 140°, welche dem Benzanilid sehr ähnlich sind; sie geben die Indopheninreaction und scheinen das Anilid einer *Thiophensäure* zu sein; Spaltungsversuche desselben bewirkten vollkommene Zersetzung.

H. L. Snape (1) hat die Einwirkung von *Phenylcyanat* auf verschiedene Alkohole und *Phenole* untersucht und fand, daſs für jedes Hydroxyl ein Molekül Phenylcyanat in Reaction trat; die entstehenden Urethane zerfallen bei höherer Temperatur in ihre Componenten. Um die Vereinigung zu erzielen, wurden die Verbindungen im Rohr 10 bis 16 Stunden auf 100° erwärmt. — *Phenylcarbaminsaures Resorcin* $C_6H_4(OCONHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 164°. *Phenylcarbaminsaures Brenzcatechin* $C_6H_4(OCONHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 165°. *Phenylcarbaminsaures Hydrochinon* $C_6H_4(OCONHC_6H_5)_2$ schmilzt bei 205 bis 207°. *Phenylcarbamins. Glycol* schmilzt bei 157,5°, *Phenylcarbamins. Pyrogallol* schmilzt bei 173°. Mit *Salicylaldehyd* wurde keine reine Verbindung gewonnen, eine bei 226 bis 227° schmelzende Substanz war eine Gemenge des Urethans mit Carbanilid. Auch mit *Salicylsäure* wurde kein Urethan gewonnen, dagegen entstand aus dem Methyläther derselben der *phenylcarbamins. Salicylmethyläther*, bei 238° schmelzend und fast unzersetzt sublimirend. *Phenylcarbamins. α-Naphtol* $C_{10}H_7OCONHC_6H_5$ schmilzt bei 178,5°. *Phenylcarbamins. β-Naphtol* $C_{10}H_7OCONHC_6H_5$ schmilzt bei 155°. *Phenylcarbamins. Eugenol* $(C_3H_5, CH_3O)C_6H_3(OCONHC_6H_5)$ schmilzt bei 95,5°. — Wie Phenole verhalten sich *Thiophenole*, ganz entsprechend den von A. W. Hofmann (2) gemachten Beobachtungen in der Fettreihe. — Aus *Phenylmer-*

(1) Chem. Soc. J. 47, 770; Ber. 1885, 2428. — (2) JB. f. 1869, 630.

captan und Phenylcyanat entsteht *phenylcarbamins. Thiophenol* $C_6H_5SCONHC_6H_5$ vom Schmelzpunkt 125°.

Von Fr. Gumpert liegt eine vorläufige Mittheilung (1) und eine Abhandlung (2) über *Phenylisocyanat* vor. — Wie mit primären Alkoholen so vereinigt sich Phenylisocyanat auch mit secundären und tertiären *Alkoholen* zu *Urethanen.* Mit Propylalkohol tritt es unter Wärmeentwicklung zusammen zu *Phenylcarbaminsäureïsopropyläther* $C_6H_5NHCOOC_3H_7$, welcher aus Benzol oder 50procentigem Alkohol in prachtvollen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt. — *Benzoïn* giebt mit Phenylisocyanat beim Erwärmen auf dem Wasserbad das bei 163° schmelzende, aus Benzol in Blättchen krystallisirende, *Carbanilidobenzoïn* $C_6H_5CH(C_6H_5CO)OCONHC_6H_5$. — Aus *Phenol* und Phenylisocyanat entsteht beim Erwärmen der *Phenylcarbaminsäure-Phenyläther,* welcher aus Benzol in Nadeln krystallisirt und bei 126° schmilzt; derselbe wird durch Alkalien in Natriumcarbonat, Anilin und Phenol gespalten, mit Ammoniak giebt er *Monophenylharnstoff.* — Mit *o-Mononitrophenol* liefert Phenylisocyanat nur bei stundenlangem Erwärmen auf 150 bis 170° ein Urethan in geringer Menge; die entstehende Verbindung schmilzt bei 115°. *Pikrinsäure* reagirt nicht mit Phenylisocyanat. Aus *Isatin* und Phenylisocyanat entsteht das *Carbanilidoïsatin* $[-COC_6H_4N(CONHC_6H_5)CO-]$; dieses wird dargestellt, indem man Isatin mit einem Ueberschufs an Phenylcyanat und etwas Benzol im Rohr 2 bis 3 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reactionsproduct wird durch Waschen mit Benzol und Umkrystallisiren aus demselben gereinigt; es wird in kanariengelben Nädelchen, die bei 180 bis 185° unter Zersetzung schmelzen, erhalten; es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt am besten aus Eisessig. Geschmolzen zerfällt es in Isatin und Phenylisocyanat, in Schwefelsäure gelöst und mit Benzol versetzt bildet sich blaues Indophenin. — In Alkalien löst sich das Carbanilidoisatin und giebt auf Säurezusatz die bei 170 bis 180° unter Zersetzung schmelzende, in Wasser wenig lösliche *Carb-*

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 119. — (2) J. pr. Chem. [2] **32**, 278.

anilidoïsatinsäure $COOHCOC_6H_4NH(CONHC_6H_5)$. — Lange Zeit auf 110° erhitzt, liefert diese Carbanilidoisatin zurück. In Alkohol löst sie sich schwer, es findet dabei Umwandlung in eine bei 175° schmelzende Verbindung $C_{16}H_{16}N_2O_4$ statt, entsprechend der Gleichung $C_{15}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5OH = C_{16}H_{16}N_2O_2 + CO_2 + H_2O$. Ganz analog findet eine Umsetzung mit Methylalkohol statt beim Erhitzen auf 100°; es entsteht die bei 197° schmelzende Verbindung $C_{15}N_{14}N_2O_2$. Concentrirte Salzsäure wirkt auf die Aethyl- resp. Methylverbindung unter Abspaltung von Chloräthyl resp. Chlormethyl und Bildung einer nicht rein gewonnenen indifferenten Verbindung, welche sich, über 200° erhitzt, unter Zersetzung roth färbt. Mit Aethylalkohol und Methylalkohol gekocht, entstehen aus derselben wieder die ursprünglichen Verbindungen, auch mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Aethylverbindung. — Salze der Carbanilidoisatinsäure konnten nicht dargestellt werden, nur das sehr leicht lösliche *Ammonsalz*, welches in der Wärme leicht Ammoniak abspaltet und in die freie Säure übergeht. — Carbanilidoisatin giebt mit alkoholischem Ammoniak das in Alkohol schwer lösliche, bei 229° schmelzende *Amid der Carbanilidoïsatinsäure* $C_{15}H_{13}N_3O_3$, welches in Natronlauge löslich ist und durch Säuren unverändert gefällt wird. Salpetrigsäure wirkt in Eisessiglösung darauf unter Bildung einer indifferenten bei 270° schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Concentrirtes alkoholisches *Aethylamin* giebt mit Carbanilidoisatin erwärmt *Carbanilidoïsatinsäureäthylamid* $C_{17}H_{17}N_3O_3$ in weifsen, bei 210° schmelzenden Nädelchen; wie das Amid ist dasselbe in Alkalien unverändert löslich. *Phenylhydrazin* liefert in gleicher Weise das *Phenylhydrazid der Carbanilidoïsatinsäure* $C_{21}H_{18}N_4O_3$, welches aus Alkohol sich flockig krystallinisch mit dem Schmelzpunkt 193° ausscheidet. *Hydroxylaminchlorhydrat* giebt mit Carbanilidoisatin das *Hydroxylamid der Carbanilidïosatinsäure* $C_{15}H_{13}N_3O_4$ in undeutlichen Nadeln, welche bei 225° schmelzen. — *Anthranilsäure* setzt sich mit Phenylisocyanat schon in der Kälte um, das Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 218°, es entsteht *o-Amidobenzoyldiphenylharnstoff* $C_{20}H_{17}N_3O_2$

$= C_6H_5NHCON(C_6H_5)COC_6H_4NH_2 = NH_2C_6H_4COOH + 2\,C_6H_5NCO - CO_2$. — *Essigsäureanhydrid* mit *Phenylisocyanat* im Rohr auf 180° erhitzt, giebt Kohlensäure und eine dunkle, zwischen 200 und 280° destillirende, bald erstarrende Flüssigkeit; durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde *Acetanilid* erhalten, welches durch Zersetzung von vorher gebildetem *Diacetanilid* entstanden war. Diacetanilid giebt destillirt Acetanilid. — *Phenylsenföl* giebt auf gleiche Weise mit Essigsäureanhydrid Acetanilid und Kohlenoxysulfid. Als Beweis, dafs Acetanilid nicht directes Reactionsproduct ist, wird angeführt, dafs nach Kühn (1) Acetanilid mit Phenylisocyanat erhitzt Diphenylharnstoff liefert; dieser wurde jedoch nicht beobachtet, es konnte aber auch kein Acetanilid vorhanden gewesen sein. — Leitet man in Chloroformlösung des Phenylisocyanats trockenes Chlor ein, so scheidet dieselbe unter Erwärmung und Salzsäureentwicklung weifse Krystalle ab, bestehend aus *Phenylisocyanatdichlorid* $C_6H_5NCO \cdot Cl_2$. Dieselben wurden nur durch Waschen mit Chloroform gereinigt, da sie sich leicht zersetzen schon beim Liegen an der Luft; mit Wasser zusammengebracht entsteht zuerst ein Oel, welches sich bald in *Carbanilid* umsetzt. Die Mutterlauge des Dichlorids hinterläfst im Vacuum verdunstet einen aus Petroleumäther in Nadeln krystallisirenden Körper, wahrscheinlich *Monochlorphenylisocyanat*, bei 67° schmelzend; er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. — Brom wirkt analog auf Phenylisocyanat ein unter Bildung des leicht zersetzlichen *Phenylisocyanatdibromids* $C_6H_5NCO \cdot Br_2$; mit diesem scheiden sich aus dem Chloroform Krystalle eines nicht zersetzlichen Productes ab, vielleicht *Dibromphenylisocyanat*, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und über 200° unter Zersetzung schmilzt. In der Chloroformmutterlauge bleibt neben Harz ein schwer zu reinigender, in Nadeln krystallisirender Körper, *Monobromphenylisocyanat* gelöst. Gleiche Moleküle Chlorphosphor und *Phenylisocyanat* geben mit einander erhitzt und nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids einen

(1) Siehe diesen JB. : aromatische Amine.

glasig erstarrenden chlorhaltigen Rückstand; dieser liefert mit Zinkstaub destillirt *Methylanilin*. — Phenylisocyanat giebt mit Zinkstaub destillirt Anilin.

L. Gattermann und E. Wrampelmeyer (1) erhielten durch Leiten von *Kohlenoxychlorid* über *p-Phenylendiaminchlorhydrat* das *p-Phenylencyanat* $C_6H_4(N=CO)_2$ bei 91° schmelzend, dessen Dampfdichte im Anthracendampf = 5,79 gefunden wurde (die Formel verlangt D = 5,54). Phenylencyanat wird durch Sublimation von einem gleichzeitig entstehenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Product *(p-Phenylenharnstoff?)* getrennt. Das feste p-Phenylencyanat riecht kaum, während der Dampf Nase und Augen reizt, wie Phenylcyanat; mit Ammoniak giebt es *p-Phenylendiharnstoff*, mit Anilin *Diphenyl-p-phenylendiharnstoff*; mit Acetamid *Diacetyl-p-Phenylendiharnstoff*; mit Alkohol erhitzt *p-Phenylenurethan* $C_6H_4(NH COOC_2H_5)_2$, welches aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 193° krystallisirt. — Aus Phosgen und *m-Phenylendiaminchlorhydrat* entsteht *m-Phenylencyanat* neben einer in allen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung.

A. Ehrenberg (2) hat das *Natriumfulminat*, dessen Entstehung Carstanjen und Ehrenberg (3) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf *Knallquecksilber* beobachteten, aber nicht rein erhielten, nunmehr rein dargestellt. Läfst man die mit Natriumamalgam entstehende Reactionsflüssigkeit über Kalk und Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich glänzende Prismen des *Knallnatriums* $C_2N_2O_2Na_2 . 2H_2O$ aus, die erhitzt oder trocken gerieben heftig explodiren. Die durch Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen mit Papier gereinigten Krystalle sind im Exsiccator beständig, während die noch mit Mutterlauge behafteten auch ohne äufsere Ursache explodiren. Zur Darstellung des Natriumfulminats ist grofser Ueberschufs von Natrium zu vermeiden und die Verdunstung in kohlensäurefreier Lösung vorzunehmen. Das Salz verliert über Schwefelsäure sein

(1) Ber. 1885, 2604. — (2) J. pr. Chem. [2] **32**, 230. — (3) JB. f. 1882, 374.

Krystallwasser. — Giebt man Natriumamalgam bis zum Verschwinden des Knallquecksilbers zu, so krystallisirt ein *Natriummercurofulminat* $Na_2C_2N_2O_2 . HgC_2N_2O_2 . 4H_2O$ in grofsen, farblosen, leicht in Wasser löslichen Blättern aus, welche ihr Krystallwasser beim Trocknen verlieren. Dieses Doppelsalz erhält man auch durch Auflösen von Knallquecksilber in Knallnatronlösung. — Die Lösung des Natriumfulminats färbt sich beim Stehen an der Luft und beim Eindampfen auf dem Wasserbad gelb bis bräunlichroth. Dabei scheint die Kohlensäure der Luft mitzuwirken, wenn man Kohlensäure in die Lösung des Fulminats einleitet, bildet sich Natriumcarbonat und eine gelbliche, nicht isolirte Masse. — Der *Elektrolyse* unterworfen spaltet sich das Knallnatron in Säure und Base, und die erstere unterliegt an der Anode einer Zersetzung durch Einwirkung von Wasser und Sauerstoff; es entsteht Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und eine humusartige Substanz; das Auftreten von Cyanwasserstoff stimmt mit dem Vorhandensein von Oximid in der Knallsäure und auftretendes Stickoxydul dürfte durch Zersetzung von Hydroxylamin entstanden sein. — Ammoniak, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure entstehen auch bei der Oxydation des Knallnatrons mit *Wasserstoffsuperoxyd*.

Nach E. Divers und M. Kawakita (1) entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf *Knallsilber* wie aus Knallquecksilber (2) Blausäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Hydroxylamin und Ammoniak; aufserdem entsteht ein orangegelber *Farbstoff* und eine unbeständige farblose Verbindung, welche sich mit Eisenchlorid weinroth färbt und die schon von Gay-Lussac und Liebig bei derselben Reaction beobachtet und für eine gechlorte stickstoffhaltige Säure gehalten wurde. Verdünnte Salzsäure läfst aus Knallsilber mehr Blausäure und weniger Ammoniak entstehen als concentrirte Salzsäure; während die letztere ein Fünftel des im Fulminat enthaltenen Stickstoffs in Form von Ammoniak und nur zwei Drittel als Hydroxylamin erhalten läfst, werden mit verdünnter Salzsäure neun Zehntel des Stick-

(1) Chem. Soc. J. 47, 39. — (2) JB. f. 1884, 478.

stoffs in Hydroxylamin übergeführt, Ammoniak entsteht nur in Spuren. Ameisensäure und Hydroxylamin entstehen in äquivalenten Mengen. — Bei Einwirkung von Salzsäure auf *Kaliumfulminurat* und *Silberfulminurat* beobachteten Divers und Kawakita weder die Entstehung von Hydroxylamin noch die von Ameisensäure (1). — Die Beobachtung von Steiner (2) betreffend die Bildung von Oxalsäure aus Knallquecksilber durch Zersetzung derselben mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Aether konnte nicht bestätigt werden. — Divers (3) spricht sich für die früher von ihm aufgestellte Constitutionsformel der *Knallsäure* HC=N–O–N=COH (die beiden C-Atome durch einen Strich oben verbunden) aus, während Armstrong (4) die Frage nach der Constitution jener Säure für noch unentschieden hält.

L. Scholvien (5) hat die aus *Knallnatrium* durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhaltenen Säuren (6) untersucht. — Die Knallnatriumlösung wurde dargestellt, indem Knallquecksilber in Portionen von 200 g mit 800 ccm Wasser übergossen und mit Natriumamalgam behandelt wurde, bis kein Quecksilber mehr in der Lösung durch Schwefelammonium nachzuweisen war. Die Lösung wurde auf 1 Liter verdünnt; je 250 ccm derselben wurden mit 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) allmählich und unter guter Abkühlung versetzt, sofort mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung möglichst schnell getrennt. In der Aetherlösung findet nach einiger Zeit eine von Wärmeentwicklung begleitete Reaction statt; ein Abdestilliren des Aethers ist nicht ausführbar wegen der stattfindenden explosionsartigen Zersetzung des Rückstandes. Beim Abblasen des Aethers tritt ein äußerst stechender Geruch auf, welcher wahrscheinlich der Knallsäure zukommt. Der Aetherauszug scheidet im Vacuum verdampft die *Isocyanursäure* $C_3N_3O_3H_3 . 3 H_2O$ ab, während *Isocyanilsäure* (S. 599) in der Mutterlauge jener bleibt. — Die leicht veränderliche frisch dargestellte *Isocyanursäure* ist leicht löslich

(1) Vgl. Ehrenberg, diesen JB. S. 607. — (2) JB. f. 1876, 741. — (3) Chem. Soc. J. **47**, 77. — (4) Chem. Soc. J. **47**, 79. — (5) J. pr. Chem. [2] **32**, 461. — (6) JB. f. 1884, 482.

in Alkohol, Benzol, schwerer in Wasser und Aether; sie krystallisirt, in lauwarmem Wasser mit strohgelber Farbe gelöst, in glasglänzenden Nadeln. Im Rohr auf 130° erhitzt, entsteht nur Kohlensäure und Ammoniak. Mit Metallsalzen entstehen in wässeriger Lösung gefärbte Niederschläge ($AgNO_3$ zinnoberroth, $Hg(NO_3)_2$ orangegelb, $Pb(CH_3COO)_2$ citronengelb, $CuSO_4$ dunkelgrün). Die Säure schmilzt bei 81°; aus trockenem Aether krystallisirt ist sie wasserfrei und explodirt ohne zu schmelzen bei 106°; über Schwefelsäure giebt sie das Krystallwasser sehr langsam ab. — Mit concentrirter Salzsäure verdampft giebt die *Isocyanursäure* Hydroxylaminchlorhydrat. Kalilauge wirkt zersetzend unter Bildung von Ammoniak. — Das *Ammoniumsalz* $C_3N_3O_3H(NH_4)_2$ entsteht in alkoholischer Lösung oder durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure als gelbes Pulver; dasselbe löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich sehr schnell, namentlich beim Erwärmen der Lösung unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, einmal wurde *Guanidin* in der Lösung nachgewiesen. — Die wässerige Lösung des secundären Ammoniumsalzes scheidet beim Stehen in der Kälte glänzende Krystalle des *primären Ammoniumsalzes* $C_3N_3O_3H_2NH_4$ aus. — *Isocyanurs. Methylamin* $C_3N_3O_3H(NH_2CH_3)_2$ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in gelben kleinen Nadeln aus. *Isocyanurs. Kalium* $C_3N_3O_3K_3$ wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung dargestellt. *Isocyanurs. Blei* $C_3N_3O_3HPb . H_2O$ fällt aus der wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von Bleiacetat. *Isocyanurs. Silber* $C_3N_3O_3HAg_2 . H_2O$ explodirt bei ca. 86°; aus heifser Lösung krystallisirt es in sechsseitigen Tafeln; das Filtrat dieses Silbersalzes giebt auf Zusatz von Ammoniak ein zersetzliches orangegelbes Silbersalz. Alkoholische Säurelösung giebt mit Silbernitrat ein orangegelbes beständiges Silbersalz, ein Gemisch von primärem und secundärem Salz. — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf isocyanurs. Silber wurde neben kleinen schuppigen, bei 55 bis 56° schmelzenden Krystallen eine halbflüssige gelbbraune Masse erhalten, welche in Alkohol leicht löslich ist und einen gewürzhaften Geruch besitzt; in derselben scheint ein *Diäthyläther* $C_3N_3O_3H(C_2H_5)_2 . 2H_2O$ vorzuliegen;

mit Kalilauge erhitzt liefert derselbe Ammoniak und Aethylamin, mit Salzsäure eingedampft Hydroxylamin. — Beim längeren Aufbewahren erleidet die *Isocyanursäure* eine Veränderung, sie geht in *β-Isofulminursäure* $2 C_3N_3O_3H_3 . 5 H_2O$ über; aus Wasser krystallisirt stellt dieselbe ein gelblichweifses krystallinisches Pulver oder kleine glasglänzende Nadeln vor. Sie löst sich in 32 Thln. Wasser von 10° und 15,2 Thln. 95procentigem Alkohol von 15°; sie krystallisirt mit Wasser, welches bei 100° weggeht. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 188°, die wasserfreie unter Zersetzung bei 196°. Durch concentrirte Salzsäure wird sie nicht verändert, mit Silbernitrat giebt sie eine weifse, mit Kupfersulfat eine hellgrüne Fällung, Bleiacetat und Quecksilberchlorid verursachen keine Fällung. Mit Ammoniak eingedampft liefert die Säure das *Ammoniumsalz* $C_3N_3O_3H_2{-}NH_4$. Das *Silbersalz* $C_3N_3O_3H_2Ag$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Mit Baryumcarbonat giebt die β-Isofulminursäure das *Baryumsalz* $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba$, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt. — Zur Darstellung der *Isocyanilsäure* HCNO versetzt man die ätherische Mutterlauge der Isocyanursäure mit etwas Wasser, dieses wird getrennt und sodann der Rückstand wiederholt mit 40 bis 50°, später bis 80° warmem Wasser ausgezogen, welches die Isocyanilsäure auskrystallisiren läfst; sie bildet weifse glänzende Nadeln, welche in kochendem Wasser sehr leicht löslich sind; von Alkohol und Aether werden sie leicht gelöst. Mit Silber, Kupfer, Blei und Quecksilbersalzen giebt die wässerige Lösung keine Fällung, auf Zusatz von Ammoniak kann mit Silbernitrat ein sich sehr schnell schwarz färbender orangegelber Niederschlag erhalten werden. Concentrirte Kalilauge zersetzt und löst die Isocyanilsäure in der Wärme mit gelber Farbe, welche in ein intensives Rothviolett übergeht, zugleich tritt Ammoniak auf. Alkohol fällt das rothviolette Kaliumsalz einer neuen Säure aus. Das aus diesem mit Chlorbaryum erhaltene Baryumsalz ist in Wasser unlöslich; mit Natriumsulfat liefert dasselbe eine Lösung des reinen Natriumsalzes, aus welchem mit Alkohol, Chlorbaryum und Bleiacetat die betreffenden Salze gefällt wurden. Das dunkelviolette Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich,

das heller gefärbte unlösliche *Baryum-* sowie das *Blei-Salz* $C_5H_4Pb_2N_4O_6$ (1) explodiren beim Erhitzen. — Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Knallnatrium entsteht zunächst freie *Knallsäure,* welche sich beim Stehen in *Isocyanursäure* und *Isocyanilsäure* spaltet. Wird die Knallnatriumlösung nach Zusatz von Schwefelsäure sofort mit Aether ausgeschüttelt und dieser mit Silbernitratlösung versetzt, so entsteht *Knallsilber;* während die Aetherlösung nach 10 Minuten langem Stehen nur mehr jene Umsetzungsproducte enthält. — *Monochloracetonitril* mit *Silbernitrit* behandelt liefert eine in Aether lösliche krystallinische, zu Thränen reizende Verbindung. — *Knallquecksilber* reagirt, in eine Lösung von *Schwefelharnstoff* eingetragen, unter bedeutender Temperatursteigerung mit demselben, zugleich entsteht Kohlensäure; das Reactionsproduct scheidet sich theils ölig, theils in schönen Nadeln aus, in der Lösung bleibt Harnstoff. Das zuerst ölige in Wasser schwerer lösliche Product schmilzt durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt bei 73 bis 75°, das leichter lösliche schmilzt bei 128 bis 130°. Beide Verbindungen geben in wässeriger Lösung mit Salzsäure einen Niederschlag, bestehend aus dem von Maly (2) dargestellten *Quecksilberchlorid-Schwefelharnstoff* $(CSN_2H_4)_2 . HgCl_2$; daraus wird auf die Natur jener Verbindungen als Doppelverbindungen von Rhodanquecksilber mit Schwefelharnstoff geschlossen.

P. Claësson (3) hat die Darstellungsweise und das Verhalten des *Cyanurchlorids* untersucht; stellt man dasselbe nach Gautier (4) dar durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Cyanwasserstoff in Aether, so entsteht nur circa 15 Proc. derselben, während der gewonnene weifse Körper zum grofsen Theil aus der Additionsverbindung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff besteht. Arbeitet man in Chloroform unter Ausschlufs von Wasser so entstehen 70 Proc. Cyanurchlorid, neben wenig jener Additionsverbindung, aufserdem Chlorcyan und Chlorwasserstoff; die mit Chlor gesättigte Lösung des Cyan-

(1) Einer isomeren *Uroxansäure* ?. — (2) JB. f. 1876, 756. — (3) Ber. (Ausz.) 1885, 497. — (4) JB. f. 1867, 353.

wasserstoffs in Chloroform läfst man 12 Stunden stehen, kocht am Kühler und destillirt das Chloroform ab. Nach Claësson wird die Polymerisation des zuerst entstehenden Cyanchlorids durch überschüssiges Chlor bewirkt. — *Cyanurchlorid* wird entgegen der Angabe von A. Naumann und E. Vogt (1) nicht durch salzsäurehaltiges Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, jene Angabe bezieht sich auf vielmehr ein unreines Cyanurchlorid, welches Cyanwasserstoff-Chlorwasserstoff enthielt. Mit *Alkoholen* setzt sich Cyanurchlorid zu Cyanursäure und Alkylchloriden um, ebenso entsteht mit *Phenol* Cyanursäure und *Chlorbenzol;* zugleich werden geringe Mengen von Cyansäureäthern gebildet. — *Cyanurchlorid* geht beim längeren Stehen mit 57 procentiger Jodwasserstoffsäure in *Cyanurjodid* über, welches indessen nicht ganz chlorfrei erhalten wurde; dasselbe bildet ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches dunkelbraunes Pulver. Durch Wasser wird es bei 125° in Cyanursäure und Jodwasserstoff zerlegt. Beim Erhitzen des noch chlorhaltigen Jodids sublimirt in geringer Menge ein *Monochlorcyanurjodid* $(Cu)_3ClJ_2$. Das Jodid zerfällt bei 200 bis 300° glatt in Jod und *Paracyan*, welch letzteres Claësson deshalb als freies *Cyanur* $(CN)_3$ betrachtet.

Derselbe (2) hat durch Einwirkung des Cyanurchlorids auf Amine und Alkohole *Melamine* und *Cyanursäureester* dargestellt (3), welche Derivate der normalen Cyanursäure sind. *Cyanurchlorid* mit Ammoniak giebt Liebig's *Chlorocyanamid* oder *Chlorcyanurdiamid* $(CN)_3Cl(NH_2)_2$, welches mit Ammoniak auf 140° erhitzt übergeht in *Melamin*; aus diesem wurde das in Wasser leicht lösliche *Platindoppelsalz* $[C_3N_3(NH_2)_3HCl]_2PtCl_4 . 2H_2O$ dargestellt. — Analog entsteht aus Cyanurchlorid mit Methylamin in Aether gelöst *Chlorcyanurdimethyldiamin* und mit alkoholischem Methylamin auf 140° erhitzt *Trimethylmelamin* vom Schmelzp. 115°; dieses ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sein *Platindoppelsalz* hat die Zusammensetzung

(1) JB. f. 1870, 400. — (2) Ber. (Ausz.) 1885, 497. — (3) Siehe A. W. Hofmann, diesen JB. S. 614 ff.

$C_6H_{12}N_6 . 2HCl . PtCl_4$. Dieses Melamin destillirt ohne Zersetzung, mit Salzsäure auf 180° erhitzt entsteht aus ihm Cyanursäure. — Auf analoge Weise wurde *Triäthylmelamin* und *Triphenylmelamin* erhalten; das letztere schmilzt bei 223° und hat keine basischen Eigenschaften. Mit den von Hofmann (1) dargestellten Trimethyl-, Triäthyl- und Triphenyl-Melaminen sind die neuen *isomer*. Das normale *Tritolylmelamin* ist indifferent und in allen Lösungsmitteln schwer löslich. — Aus *Chlorcyanurdiamid* und alkoholischem Anilin entsteht normales *Monophenylmelamin* vom Schmelzp. 284°, welches basisch ist und mit Salzsäure Cyanursäure giebt; das Platindoppelsalz $[C_3N_3(NHC_6H_5)(NH_2)_2HCl]_2 . PtCl_4$? ist analysirt. — *Chlorcyanurdiamid* mit Kaliumsulfhydrat giebt normales *Thioammelin* (dessen Identität mit Ponomareff's Verbindung (2) unentschieden ist) und dieses giebt oxydirt gewöhnliches *Ammelin*, welches folglich auch eine normale Verbindung ist, wie nach Claësson's Ansicht auch *Melanurensäure*, *Thiomelanurensäuren* und *Hexabenzylmelamin*. — Aus Cyanurchlorid und den Natriumalkoholaten entstehen die Ester der normalen Cyanursäure. *Cyanursäure-Methyläther* schmilzt bei 132° und geht destillirt theilweise in die isomere Verbindung über. *Cyanursäure-Aethyläther* siedet unzersetzt bei 275°. *Cyanursäure-Isoamyläther* ist syrupförmig und destillirt unter geringer Zersetzung über 360°. *Cyanursäure-Phenyläther* schmilzt bei 224° und ist identisch mit dem Polymerisationsproduct aus Phenylcyanat.

J. Ponomareff (3) hat Seine Untersuchungen über Derivate der Cyanursäure (4) fortgesetzt. — Er beobachtete, daſs die ätherische Lösung des aus Cyanquecksilber und Brom dargestellten Bromcyans ein *polymeres Bromcyan* $C_3N_3Br_3$ abscheidet und fand, daſs die Bildung desselben durch Bromwasserstoff veranlaſst wird; reines Bromcyan polymerisirt sich nicht. Das polymere Bromcyan entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoff in die ätherische Lösung des Bromcyans neben einem Oel,

(1) JB. f. 1870, 788; dieser JB. S. 616 ff. — (2) JB. f. 1875, 732. — (3) Ber. 1885, 3261. — (4) JB. f. 1884, 477.

welches durch seine Löslichkeit in Wasser oder Chloroform entfernt werden kann. Das Bromcyan entsteht auch neben der Verbindung von Bromwasserstoff mit Blausäure durch Einwirkung von Brom auf in Aether gelöste Blausäure; es ist eine krystallinische, dem Chlorcyan ähnliche Verbindung, es schmilzt nicht, sublimirt und wird durch Wasser zerlegt; mit Alkohol erwärmt giebt es Bromäthyl und Cyanursäure. Mit Essigsäure auf 140 bis 150° erhitzt liefert es Bromacetyl und Cyanursäure. — *Methylcyanuräther* $C_3N_3(OCH_3)_3$ entsteht durch Zufügen von Natriummethylat zu in Methylalkohol suspendirtem polymerem Bromcyan; es schmilzt bei 132° und ist identisch mit dem aus Chlorcyan erhaltenen Aether. — *Aethylcyanuräther* $C_3N_3(OC_2H_5)_3$, auf analoge Weise dargestellt, wird in Form eines Oels erhalten, welches durch die Quecksilberchloridverbindung gereinigt, im Exsiccator oder in der Kälte erstarrt; er schmilzt bei 28 bis 29°. Er ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; mit Bromwasser übergossen giebt er einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper. — Die *Quecksilberchloridverbindungen* des Methyl- und Aethyläthers haben die Zusammensetzung $C_3N_3(OCH_3)_3 . HgCl_2$ und $C_3N_3(OC_2H_5)_3 . HgCl_2$. — *Aethylcyanuräther* destillirt zwischen 200 und 250° und geht dabei theilweise in *Isocyanuräther* über, vollständig findet die Umwandlung beim Erhitzen auf 180 bis 200° statt; unreiner, besonders noch mit Jodäthyl verunreinigter Aether wird schon bei niedriger Temperatur umgewandelt. — Mit Phosphorpentachlorid liefert der Aethyläther festes *Chlorcyan*. Mit Ammoniak erhitzt giebt er *Melamin* und *Ammelin*. *Aethylcyanuräther* löst sich beim Erhitzen mit concentrirter Barythydratlösung auf dem Wasserbad, und beim Eindampfen erhält man nach Entfernung des überschüssigen Baryts das in Blättchen krystallisirende *Baryumsalz* einer *Diäthylcyanursäure* $[C_3N_3(OC_2H_5)_2O]_2Ba . 3H_2O$. Aus verdünnter Lösung krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur ein Baryumsalz mit 12 Mol. Wasser in kleinen Nadeln. Das *Bleisalz* ist krystallinisch, das *Silbersalz* amorph und unlöslich. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene

Diäthylcyanursäure ist ein krystallinisches Pulver, welches sich über 200 zersetzt; sie ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Mit Säuren behandelt setzt sie sich in Cyansäure um. Sie ist isomer mit der von Limpricht und Habich (1) beschriebenen Diäthylcyanursäure. Das Bleisalz giebt mit reinem Jodäthyl normalen Aethylcyanuräther, mit jodhaltigem Jodäthyl dagegen ein Gemenge des normalen Aethers mit Isocyanuräthyläther. — Ein Vergleich der aus Cyanursäureäther und aus Harnstoff dargestellten Cyanursäure in ihren Salzen ergab Identität derselben. Das *primäre Kaliumsalz* $C_3N_3O_3H_2K . H_2O$ bildet kleine schwerlösliche Nadeln. Das *secundäre Kaliumsalz* $C_3N_3O_3HK_2 . H_2O$ wird beim Verdampfen der Lösung von Cyanursäure in starker Kalilauge in prismatischen Krystallen erhalten. Das *secundäre Natriumsalz* $C_3N_3O_3HNa_2 . H_2O$ krystallisirt in glänzenden Prismen; die Lösung des neutralen Salzes giebt mit Kohlensäure das sich krystallinisch ausscheidende *primäre Natriumsalz* $C_3N_3O_3H_2Na . H_2O$. Das *secundäre Baryumsalz* krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser; das *primäre Baryumsalz* $(C_3N_3O_3H_2)_2Ba . 2H_2O$ bildet in Wasser unlösliche Nadeln. Primäres Kaliumsalz giebt mit Bleinitrat das *Bleisalz* $(C_3N_3O_3)_2Pb_3 . 2H_2O$ in seideartigen Nadeln. — Neutrales Natriumcyanurat setzt sich mit Jodäthyl bei 180 bis 200° nicht um, mit äthylschwefels. Kalium entsteht schon bei 160° leicht *Isocyanursäure-Aethyläther*. *Primäres Kaliumcyanurat* giebt mit Jodäthyl auf 150 bis 180° erhitzt Limpricht's (1) *Diäthylcyanursäure* vom Schmelzpunkt 173° neben Cyanursäure. Das leicht lösliche *Baryumsalz* dieser Diäthylcyanursäure $[C_3N_3O_3(C_2H_5)_2]_2Ba . H_2O$ wird durch überschüssiges Barythydrat in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin zerlegt. — *Secundäres Kaliumcyanurat* giebt mit Jodäthyl *Isocyanursäure-Aethyläther* und Cyanursäure. — *Silbercyanurat* und Jodäthyl mit dem gleichen Volum Aether versetzt setzt sich mehrere Stunden auf 98 bis 99° erhitzt um zu *Isocyanursäure-Aethyläther* und *Aethylcyanur-*

(1) JB. f. 1856, 700; f. 1858, 239; siehe auch diesen JB. S. 606.

äther; ebenso entsteht mit Jodmethyl *Isocyanursäure-Methyläther* und *Methylcyanuräther*. Die durch ihre gröfsere Löslichkeit getrennten und ihre Quecksilberchloridverbindungen sicher erkannten normalen Aether entstehen nur in geringer Menge. — Silbercyanurat setzt sich mit einem Ueberschufs von Jodäthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur um und es entsteht fast nur normaler *Cyanursäure-Aethyläther*, auf analoge Weise entsteht normaler *Cyanursäure-Methyläther*. — Aus den vorstehenden Beobachtungen zieht Ponomareff den Schlufs, dafs die Cyanursäure den normalen Aethern entspricht, dafs die aus den Cyanuraten entstehenden Isoäther Umwandlungsproducte der ersteren sind. — *Triacetylcyanurat* $C_3N_3O_3(COCH_3)_3$ entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl auf Silbercyanurat; man trägt in mit Aether vermischtes Chloracetyl ein und zieht die neue Verbindung und gleichzeitig gebildetes Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Chloroform aus; sie schmilzt bei 170° unter theilweiser Zersetzung, sie ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Chloroform, löslich in Essigsäureanhydrid. Letzteres destillirt beim Erhitzen der Triacetylverbindung, während der Rückstand theilweise verkohlt. Mit Wasser erwärmt wird das Acetylcyanurat zersetzt unter Bildung von Cyanursäure und Essigsäure; auch in alkoholischer Lösung zersetzt sich dasselbe und diese hinterläfst nach dem Verdampfen ein wahrscheinlich aus *Mono-* und *Diacetylcyanursäure* und Cyanursäure bestehendes Pulver. Triacetylcyanurat ist somit ein gemischtes Anhydrid der Cyanursäure und Essigsäure und es findet in der Bildung desselben der Schlufs auf die Constitution der *Cyanursäure*, welche durch die Formel $(CN)_3(OH)_3$ ausgedrückt wird, seine Bestätigung.

E. Mulder (1) hat in Fortsetzung Seiner Untersuchungen (2) das *normale Aethylcyanurat* unter verschiedenen Bedingungen mit Natronlauge und Salzsäure behandelt. Es liefert mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift eine *Diäthylcyanursäure*, welche sich nach Neutralisation des Products mit Salzsäure krystallinisch ausscheidet; dieselbe besitzt wahrscheinlich

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 91. — (2) JB. f. 1883, 472.

die Constitution $(CN)_3(OC_2H_5)_2OH$ oder $(CN)_3(OC_2H_5)_2CO.NH$. Die wahrscheinlich identischen, von Habich und Limpricht (1) und von Würtz (2) beschriebenen Säuren sind als Diäthylisocyanursäure $(CO)_3(NC_2H_5)_2NH$ aufzufassen. Die neue Säure giebt mit Natronlauge verseift Isocyanursäure. Sie ist nicht leicht löslich in Alkohol, schwerer noch in Aether; sie beginnt bei 152° zu schmelzen und wird bei 161° wieder theilweise fest, bis gegen 191° erhitzt verändert sie sich nicht weiter, eine kleine Menge sublimirt; sie vereinigt sich nicht mit Brom. — Dieselbe *Diäthylcyanursäure* entsteht unter gleichen Bedingungen aus dem Rohprodnct, welches bei Einwirkung von Bromcyan auf Natriumalkoholat erhalten wird; gleichzeitig entsteht Kohlensäure. — Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Rohproduct liefert nur sehr wenig Kaliumisocyanurat. — *Aethylcyanurat* giebt mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt Isocyanursäure. — Aus den Beobachtungen wird der Schlufs gezogen, dafs die normale Cyanursäure im freien Zustand nicht bestehen könne.

Nach Demselben (3) vereinigt sich *Aethylcyanurat* mit *Bromcyan* bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht ein flüssiges Additionsproduct $2BrCN.(CNOC_2H_5)_3$. Dasselbe zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem Bromcyan entweicht. Ein anderes auch flüssiges Additionsproduct betrachtet Mulder als die Verbindung $BrCN.(CN)_3(OC_2H_5)_3$. — Ein Gemisch von Bromcyan (3 Mol.) und Aethylcyanurat (1 Mol.) liefert im Rohr mehrere Stunden auf 125° erhitzt einen flüssigen gelben Körper, welcher im offenen Gefäfs auf 125° erhitzt glasig erstarrt. — Dem flüssigen „atomistischen" Additionsproduct $2BrCN.C_3N_3(OC_2H_5)_3$ schreibt Mulder die *Constitution* [-C(Br, OC_2H_5)-N(CN)-C(Br, OC_2H_5)-N(CN)-]=[-C(OC_2H_5)=N-] zu.

A. W. Hofmann (4) hat die früher gemachte Beobachtung (5) der Umwandlung des *Phenylcyanats* in ein als *Dicyanat* angesprochenes Polymeres, unter dem Einflufs von Triäthyl-

(1) JB. f. 1858, 237. — (2) JB. f. 1856, 700. — (3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 147. — (4) Ber. 1885, 764. — (5) JB. f. 1871, 361.

phosphin, weiter verfolgt und andere Condensationsmittel auf Phenylcyanat einwirken lassen. Derselbe fand, dafs höhere Temperaturen bis 200° ohne Einflufs sind; längere Zeit über 200° erhitzt entsteht aus dem Phenylcyanat eine dicke zähe nicht krystallisirende Flüssigkeit. In Gegenwart von *Kaliumacetat* erhitzt verwandelt sich Phenylcyanat in *Phenylcyanurat* vom Schmelzpunkt 270°, identisch mit dem Phenylcyanurat aus Phenylcyanamid, dessen Schmelzpunkt früher bei 264°, jetzt auch bei 270° gefunden wurde. — Die polymerisirende Wirkung des Kaliumacetats ist beschränkt, 1 Thl. Kaliumacetat mit 10 Thln. Phenylcyanat erhitzt verwandelt dieses nur unvollständig, während nach dreistündigem Erhitzen von 1 Thl. Kaliumacetat mit 5 Thln. Cyanat auf 100° die Umwandlung in Cyanurat vollständig ist. — Natriumacetat, Natriumformiat und Carbonat wirken weniger leicht polymerisirend als Kaliumacetat; Natriumsulfat und -phosphat, Bimsstein und Phenylcyanurat bewirken die Umwandlung nicht. Wird *Phenylcyanat* mit *Natriumacetat* im molekularen Verhältnifs auf 260 bis 270° erhitzt, so entsteht eine gelbgefärbte basische Verbindung.

A. Ehrenberg (1) hat Versuche unternommen zur Aufklärung der Constitution der *Fulminursäure.* — Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird *Knallquecksilber* zerlegt, es entsteht ein rothbraunes Pulver: ein Gemisch von Quecksilberoxyd, Carbonat und *Fulminurat,* aus welchem verdünnte Säuren die beiden ersteren lösen unter Zurücklassung des Fulminurates in Form eines gelblichweifsen Pulvers. — Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Fulminurate entsteht stets Hydroxylamin (2). Namentlich das Silberfulminurat wird leicht zersetzt; erhitzt man dasselbe im Rohr einige Stunden auf 110°, so ist Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd nachweisbar; quantitative Versuche zeigten, dafs ein Stickstoffatom der Fulminursäure als Hydroxylamin und zwei Stickstoffatome als Ammoniak austreten. — Concentrirte Salzsäure wirkt

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 97. — (2) Vgl. Divers und Kawakita, diesen JB. S. 596 f.

auch in der Kälte schon auf Silberfulminurat ein; die nach mehrtägigem Stehen mit Salzsäure über Schwefelsäure und Kali eingetrocknete Reactionsmasse giebt an absoluten Alkohol unzersetzte Fulminursäure und Hydroxylaminsalz ab, während eine neue Verbindung, welche die Eigenschaften einer Säure besitzt, zurückbleibt. Der *Fulminursäure* schreibt Ehrenberg danach die Constitution HON=C=[(–O–C=NH)(–O–C=NH)] zu; um zu entscheiden, wie das durch Metalle vertretbare Wasserstoffatom gebunden sei, schien die Untersuchung der Aether der Fulminursäure angezeigt. Liebig (1) konnte einen Aether der Fulminursäure nicht erhalten. Schischkoff (2) glaubte den Aethyläther durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumfulminurat bei Gegenwart von Alkohol erhalten zu haben; Ehrenberg bestätigt die Angaben des Letzteren über den Reactionsverlauf, findet aber, daſs jene Verbindung nicht der Aether der Fulminursäure sei. Durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumfulminurat in Alkohol entsteht Chlorkalium, Salmiak, Hydroxylaminchlorhydrat und ein in Wasser unlösliches Oel von angenehmem ätherartigem Geruch. Beim längeren Stehen scheidet es kleine prismatische Krystalle ab; es zersetzt sich von selbst und ist mit Wasserdampf flüchtig. Seine ätherische Lösung giebt mit alkoholischem Ammoniak feine weiſse fettglänzende Blättchen $C_6H_{14}N_2O_5$; diese sind in Wasser leicht löslich, aus Alkohol können sie umkrystallisirt werden, sie riechen ähnlich dem Acetamid. Chlorwasserstoffsäure scheidet aus ihnen das Oel wieder aus. Silbernitrat wird durch ihre Lösung reducirt. Ueber Schwefelsäure verliert die Verbindung Ammoniak, sie schmilzt bei 152° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. — Die ätherische Lösung des Oels giebt mit Anilin ein weiſses, in Aether sehr leicht lösliches Pulver, bestehend aus kleinen Nadeln. Diese *Anilinverbindung* $C_{12}H_{18}N_2O_5$ ist auch in Alkohol löslich und schmilzt bei 81°. — Dem Oel scheint die Zusammensetzung $C_6H_{11}NO_5$ zuzukommen,

(1) JB. f. 1855, 448. — (2) JB. f. 1855, 453.

es erinnert in seinen Reactionen an aldehydartige Verbindungen. — Mit Phenylhydrazin entsteht aus ihm ein rothbraunes Oel, mit Methylamin und Aethylamin in Nadeln krystallisirende zerfliefsliche Verbindungen. — Concentrirte Salpetersäure löst das Oel; in der Wärme findet Oxydation statt, welche zur Bildung eines mit Wasserdampf flüchtigen Oeles und von Oxalsäure führt. Die letztere dürfte aus einer Aethylgruppe der Verbindung $C_8H_{11}NO_5 = C_4H_6(C_2H_5)NO_5$ entstanden sein. — Bei sehr lange andauerndem Einleiten von Salzsäure in den Kaliumfulminurat enthaltenden Alkohol scheidet sich ein krystallinisch pulveriger Körper aus; neben demselben entsteht eine geringe Menge des ätherartigen Körpers. Der krystallinische Körper ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus kochendem Alkohol in dünnen Blättchen, aus Wasser in spiefsigen Kryställchen, er ist eine, Carbonate zersetzende Säure und giebt in Nadeln krystallisirende Silber- und Baryumsalze. Das Ammonsalz bildet rhombische Tafeln.

Derselbe (1) untersuchte die Einwirkung der Halogene auf Silberfulminurat (2) und erhielt *Chlorfulminursäure* und *Bromfulminursäure.* — In wasserfreiem Aether suspendirtes Silberfulminurat setzt sich mit eingeleitetem Chlor leicht um; es mufs gut gekühlt werden. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten die *Chlorfulminursäure* $C_3H_2ClN_3O_3$, eine weifse Krystallmasse, welche, am besten aus Chloroform umkrystallisirt, in derben spiefsigen Krystallen erhalten wird. Sie ist in Alkohol, Aether, heifsem Chlorform leicht, in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol nicht löslich; auch Wasser löst die Säure leicht, die wässerige Lösung zersetzt sich aber unter Gelbfärbung, namentlich beim Erwärmen unter Gasentwicklung und Abscheidung eines stechend riechendes Oeles. — Ein *Silbersalz* $C_3HClAgN_3O_5$ entsteht durch Umsetzung der Chlorfulminursäure mit berechneter Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung als weifser krystallinischer Niederschlag. Chlorfulminursäure mit einem Ueberschufs von Silbernitrat in wässeriger Lösung giebt einen Niederschlag des Salzes $C_3ClAg_2N_3O_3$. — Ammoniak be-

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 111. — (2) Vgl. Kekulé, JB. f. 1857, 287.

wirkt in einer concentrirten Lösung der Chlorfulminursäure Zersetzung; in verdünnter mit Eis gekühlter Lösung giebt dasselbe ein *Ammonsalz*, welches beim Verdunsten über Schwefelsäure in fadenförmigen Krystallen zurückbleibt; dieses Salz liefert in Wasser gelöst mit Silbernitrat derbe spiefsige Krystalle eines *Silbersalzes*. In Alkohol giebt alkoholisches Ammoniak mit Fulminursäure eine krystallinische Ausscheidung eines sehr leicht zersetzlichen *Ammonsalzes* der Chlorfulminursäure. In wässeriger Lösung entstehen aus letzterer mit ammoniakalischer Kupferlösung lange rothviolette Krystallnadeln. Sämmtliche Salze sind wie die Säure selbst sehr leicht zersetzlich. — Kocht man Chlorfulminursäure mit Wasser, so destillirt ein wie die gechlorten Nitromethane riechendes Oel und im Rückstand bleibt Chlorammonium. — Chlor giebt mit chlorfulminurs. Silber in Aether suspendirt eine langsam krystallisirende Masse, welche nicht einheitlich ist. — Mit Nitromethannatrium und Natracetessigäther liefert Chlorfulminursäure krystallisirende Verbindungen. — *Bromfulminursäure* $C_3H_2BrN_3O_3$ wird wie die Chlorfulminursäure durch Einwirkung von Brom auf in Aether suspendirtes Silberfulminurat und Verdunsten des Aethers erhalten; sie zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie die Chlorverbindung; in Wasser ist sie weniger löslich und beständiger als diese. Aus Chloroform krystallisirt sie in weifsen Blättchen. Das durch Kochen mit Wasser aus derselben entstehende Oel ist stickstofffrei. Die kalt bereitete wässerige Lösung der Bromfulminursäure erzeugt in Silbernitratlösung eingetragen ein *Silbersalz* $C_3Ag_2BrN_3O_3$. — Silberfulminurat giebt in Aether mit Jod eine nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende Krystallmasse, welche sich unter Jodausscheidung leicht zersetzt.

R. Schneider (1) hat das Verhalten des *Cyansilbers* gegen *Schwefelchlorür* untersucht (2). Trägt man in die Lösung von Schwefelchlorür in der 12fachen Menge Schwefelkohlenstoff Cyansilber ein, so findet eine durch Kühlung zu mäfsigende Reaction statt. Man erwärmt auf 25 bis 30°, filtrirt ausgeschie-

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 187. — (2) JB. f. 1868, 313.

denes Chlorsilber ab und prefst die aus dem Filtrat niederfallende farblose atlasglänzende Krystallmasse zwischen Papier. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch und färbt sich bald gelb; sie besteht aus *Einfach-* und *Dreifachschwefelcyan*. Das erstere $(CN)_2S$ sublimirt beim Erwärmen in rhombischen Blättern und besitzt die von Linnemann (1) angegebenen Eigenschaften. Auch bei Ausschlufs von Feuchtigkeit färbt sich dasselbe gelb und ist dann theilweis in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Der nicht flüchtige Rückstand von Einfachschwefelcyan, das *Dreifachschwefelcyan* $(CN)_2S_3$ oder $(CN)_6S_9$, ist ein krystallinisches dunkelgelbes geruchloses, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver; der Uebergang der zuerst in Schwefelkohlenstoff löslichen farblosen Modification in die gelbe unlösliche findet bei gelindem Erwärmen plötzlich statt. Die Mutterlauge der beiden Schwefelcyane enthält aufser denselben noch Schwefel, eine krystallisirende und eine gelbe zähflüssige Verbindung. Schneider vermuthet, dafs zunächst *Zweifachschwefelcyan* entstanden war, welches in Einfach- und Dreifachschwefelcyan zerfiel. — *Dreifachschwefelcyan* ist in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ganz unlöslich; durch kochende Salzsäure wird es nicht verändert. Salpetersäure oder Königswasser wirkt oxydirend, es entsteht Kohlensäure und Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung unverändert. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Schwefelkalium und Rhodankalium. Concentrirte Kalilauge wirkt zersetzend, unter Bildung einer aus der Lösung durch Salzsäure flockig ausfallenden Verbindung, wie es scheint einer Säure. Für sich erhitzt entsteht aus Dreifachschwefelcyan Schwefelkohlenstoff, Schwefel und ein gelbes schwefelfreies Pulver C_9N_{12}; dasselbe zerfällt bei höherer Temperatur in Cyan und Stickstoff. Ein Lösungsmittel für diese Substanz wurde nicht gefunden, Schneider vermuthet in ihr *Tricyanuramid*. — Diese Vermuthung wurde bestätigt, da nach E. v. Meyer (2) concentrirte

(1) JB. f. 1861, 341. — (2) J. pr. Chem. [2] **32**, 210.

Salzsäure bei 170 bis 180° jene Verbindung in *Ammoniak* und *Cyanursäure* zerlegt.

J. W. James (1) empfiehlt zur Darstellung des *Aethylenchlorschwefelcyans* $C_2H_4Cl-SCN$ (2) eine fractionirte Destillation des Rohproducts aus Chlorbromäthylen und Kaliumthiocyanat unter vermindertem Druck. Die durch Oxydation des Aethylenchlorschwefelcyans mit Salpetersäure erhaltene *β-Monochloräthylsulfosäure* lieferte nach James, außer dem von Dittrich (3) beschriebenen wasserfreien, ein wasserhaltiges, in monoklinen Prismen krystallisirendes *Bleisalz* $(C_2H_4Cl \cdot SO_3)_2Pb \cdot 2H_2O$.

A. W. Hofmann (4) hat die Untersuchung des durch Polymerisation aus *Sulfocyansäure-Methyläther* entstehenden *Sulfocyanursäure-Methyläthers* (5) aufgenommen; dieser ist ein Aether der normalen Säure, weil er durch Salzsäure in *Methylmercaptan* und *Cyanursäure* zersetzt wird. — Der Schwefelcyanursäuremethyläther bildet sich nicht beim Erhitzen des reinen Sulfocyansäuremethyläthers auf 180 bis 185°, wohl aber bei Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure. Das Reactionsproduct wird durch Krystallisation aus Essigsäure oder durch Destillation im Vacuum gereinigt. Mit Wasser läßt sich der Sulfocyansäureäther ohne Veränderung auf 180° erhitzen, bei 200° tritt Mercaptan auf, durch concentrirte Salzsäure wird er schon bei 100° vollständig gespalten. — Concentrirte Salpetersäure spaltet den Sulfocyanursäureäther in *Methylsulfosäure* und Cyanursäure. *Sulfocyansäure-Methyläther* für sich auf 180° und höher erhitzt, giebt *Methylsenföl*. Wie der Methyläther so gehen *Sulfocyansäure-Aethyl-* und *-amyläther* mit wenig Salzsäure auf 190° erhitzt in die entsprechenden Cyanurverbindungen über. *Sulfocyanursäure-Methyläther* setzt sich mit Natriumsulfid im Rohr drei bis vier Stunden auf 250° erhitzt, in *sulfocyanurs. Natrium* und Natriummercaptid um; man nimmt auf 10 g Aether 15 g trockenes Natrium-

(1) Chem. Soc. J. 47, 365. — (2) JB. f. 1882, 435. — (3) JB. f. 1878, 838. — (4) Ber. 1885, 2195; Berl. Acad. Ber. 1885, 521. — (5) JB. f. 1880, 403.

sulfid. Das Reactionsproduct ist in Wasser löslich, auf Zusatz von Salzsäure entwickelt sich Mercaptan und Sulfocyanursäure scheidet sich als gelbes Pulver ab. Auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure fällt dagegen das *Natriumsalz der Sulfocyanursäure* $C_3H_2NaN_3S_3$ in Nadeln aus; es wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt und in grofsen glänzenden Krystallen erhalten. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger löslich; das bei 140° getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch. — In alkoholischer siedender Lösung setzt sich Sulfocyanursäuremethyläther nicht mit Natriumsulfid um. — *Cyanurchlorid* wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Natriumsulfid ein, gelindes Erwärmen des zusammengeriebenen Gemisches vollendet die Reaction; das in Wasser gelöste Reactionsproduct giebt vorsichtig mit Salzsäure versetzt das oben erwähnte *Natriumsalz* und weiter die Sulfocyanursäure. — Der Versuch, Kaliumsulfocyanat durch Erhitzen für sich und mit Salzsäure auf 200° zu polymerisiren, gelang nicht; Erhitzen mit Kaliumdisulfat wirkt nicht dahin, ebensowenig wie Zusammenschmelzen von Persulfocyansäure mit Cyankalium. — Sulfoharnstoff mit trockenem Chlorwasserstoff erhitzt giebt nicht Sulfocyanursäure, sondern Salmiak und Sulfocyansäure. Xanthogenamid liefert für sich oder mit Salzsäure erhitzt, wie schon Debus (1) beobachtete, Cyanursäure und Mercaptan. — *Sulfocyanursäure* $C_3H_3N_3S_3$ wird rein erhalten aus umkrystallisirtem Natriumsalz oder durch wiederholte Lösung der rohen Säure in Ammoniak und Fällung mit Salzsäure zur Abscheidung beigemischten Schwefels; sie bildet nadelförmige Krystalle, welche beim Reiben elektrisch werden; in Wasser ist sie schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Nitrobenzol nahezu unlöslich. Bei 200° verändert sie sich nicht; bei höherer Temperatur verdampft sie unter theilweiser Zersetzung. Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 100° unter Druck greift die Sulfocyanursäure wenig an, bei 200° wird sie in Cyanursäure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Sulfocyanursäure zerlegt Carbonate. *Primäres sulfocyanurs.*

(1) JB. f. 1849, 350.

Baryum $C_6H_4BaN_6S_6 . 2H_2O$ krystallisirt in grofsen Prismen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. Das Krystallwasser entweicht selbst bei 200° nicht vollständig; neben diesem Baryumsalz krystallisiren bisweilen dicke gelbe Krystalle, in welchen ein secundäres Baryumsulfocyanurat, entsprechend dem Baryumcyanurat von Wöhler (1) vermuthet wird. — Die alkalisch reagirende Lösung des *primären Natriumsalzes* giebt mit Silbernitrat einen canariengelben Niederschlag, wahrscheinlich ein *secundäres Silbersalz* $(CN)_3SH(SAg)_2$; die Lösung nimmt gleichzeitig saure Reaction an. — Das *Bleisalz* gleicht dem Silbersalz. Das *Kupfersalz* fällt als grünlich-brauner amorpher Niederschlag. Die *Calcium-*, *Strontium-*, *Magnesiumsalze* krystallisiren aus Wasser, die *Kalium-* und *Lithiumsalze* sind leicht löslich und krystallisiren schwierig. Aus dem Natriumsalz wird ein *Zinnoxydsalz* in feinen weifsen Nadeln, das *Eisenoxydsalz* in gelben Nadeln, das *Mangansalz* in Blättern, das *Zinksalz* in weifsen, das *Kobaltsalz* in röthlichen Tafeln erhalten. Die *Wismuth-*, *Nickel-*, *Gold-* und *Platinsalze* sind amorphe gefärbte Niederschläge. — Das *Natriumsulfocyanurat* setzt sich in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl beim Erwärmen leicht um und es entsteht der *Methyläther der Sulfocyanursäure*; mit Jodäthyl und Jodamyl findet die Umsetzung schwieriger statt. — Die *Sulfocyanursäureester* entstehen auch durch Einwirkung von *Cyanurchlorid* auf die Natriummercaptide der Alkohole und Phenole; aus *Amidophenylmercaptan* und Cyanurchlorid entsteht eine schön krystallisirende Verbindung.

Derselbe (2) hat in einer umfangreichen Abhandlung Seine Untersuchungen über die Einwirkung von *Ammoniak* und *Aminen* auf *Sulfocyanursäure-Methyläther* und *Cyanurchlorid* mitgetheilt. — Sulfocyanursäureäther liefert mit Ammoniak successive die Verbindungen $(CN)_3(SCH_3)_2NH_2$; $(CN)_3SCH_3(NH_2)_2$; $(CN)_3(NH_2)_3$. — Die *primäre Amidobase* $(CN)_3(SCH_3)_2NH_2$ entsteht, wenn man den Aether mit mäfsigem Ueberschufs von starkem alkoholischem Ammoniak etwa fünf Stunden auf 100°

(1) JB. f. 1847 und 1848, 489. — (2) Ber. 1885, 2755.

erwärmt. Durch Behandlung mit Wasser von secundärer Base, mit Salzsäure von in dieser unlöslichem unverändertem Aether getrennt, wird dieselbe aus siedendem Alkohol in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 200° erhalten. Die Lösungen der Base sind ohne Reaction auf Pflanzenfarben, mit einem Bleisalz und Natronlauge gekocht entsteht kein Schwefelblei. Sie ist eine schwache Base, in starker Salzsäure gelöst wird sie durch Wasser gefällt; concentrirte Salzsäure wirkt schon in der Kälte beim Stehen zersetzend, indem als Endproduct Cyanursäure entsteht. Mit Platinchlorid entsteht ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes Platinsalz. Ein durch Wasser zersetzliches *Goldsalz* $C_5H_8N_4S_2 . HCl . AuCl_3$ wurde in gelben Nadeln aus concentrirter salzs. Lösung gefällt. Das *Nitrat* der Base ist in kaltem Wasser schwer löslich. — Die *secundäre Amidobase* $(CN)_3SCH_3(NH_2)_2$ wird dargestellt durch Erhitzen des Sulfocyanursäureäthers mit alkoholischem Ammoniak während fünf Stunden auf 160°. Sie wird von der primären Base durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser, von Melamin durch dessen Unlöslichkeit in Alkohol getrennt; sie krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 268°. In Salzsäure ist sie leicht löslich und giebt sie mit Platinchlorid ein in sternförmig gruppirten Nadeln anschiefsendes *Platindoppelsalz* $2(C_4H_7N_5S . HCl) . PtCl_4$. Die salpeters. Lösung liefert mit Silbernitrat eine in feinen Nadeln krystallisirende *Silberverbindung*; mit Salzsäure gekocht wird die Base zersetzt, es entsteht Cyanursäure. — Die tertiäre Amidobase : *Melamin* $(CN)_3(NH_2)_3$ entsteht beim Erhitzen des Aethers oder der Zwischenproducte mit überschüssigem wässerigem Ammoniak auf 180°; über 200° wirkt das Wasser zersetzend auf dieselbe. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Melamin in rhombischen Octaëdern und zeigt alle von Liebig (1) angegebenen Eigenschaften; es giebt das schwerlösliche Nitrat, Sulfat und Oxalat und die *Silbernitrat*verbindung $C_3H_6N_6 . AgNO_3$. Die heifse gesättigte Lösung von Melaminchlorhydrat bildet mit Platinchlorid ein in dicken sechsseitigen Prismen mit schief abge-

(1) Ann. Chem. Pharm. **10**, 21.

stumpften Endkanten und ein in feinen Nadeln krystallisirendes *Platinsalz*. Das erstere wird rein gewonnen, indem man einen Brei von Melaminchlorhydrat in concentrirte Platinchloridlösung einträgt; es besitzt die Zusammensetzung $(C_3H_6N_6 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$; das zweite Platinsalz scheint die Zusammensetzung $C_3H_6N_6 . 2HCl . PtCl_4$ zu haben, umkrystallisirt liefert es das erste Doppelsalz. — Ein Vergleich erwies die Identität des erhaltenen *Melamins* mit dem nach Liebig aus Schwefelcyanammonium und nach Cloëz und Cannizzaro (1) aus Cyanamid dargestellten Melamin. — Die *primäre Methylamidobase* $(CN)_3(SCH_3)_2NHCH_3$ entsteht beim Erwärmen des Sulfocyanursäuremethyläthers mit 33 procentigem Methylamin; sie ist eine schwache Base, welche durch Wasser aus der salzs. Lösung gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 174 bis 175°, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in Schuppen, das *Nitrat* in dünnen Blättchen, das *Oxalat* in grofsen Prismen. Das *Platindoppelsalz* fällt in kleinen breiten, kreuzweise zusammengelegten Nadeln; das in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche *Goldsalz* bildet dünne Nadeln. Salzsäure zerlegt die Base schon bei 100°. — Die *secundäre Methylamidobase* $(CN)_3SCH_3(NHCH_3)_2$ entsteht neben der primären und bleibt in der salzs. Mutterlauge derselben gelöst. Durch Verdampfen derselben und Zusatz von Ammoniak wird sie krystallinisch abgeschieden und durch Lösen in $^1/_2$ procentiger Chlorwasserstoffsäure von noch beigemengter primärer Base getrennt. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 144°; in Alkohol ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Ihre Salze sind sehr leicht löslich, am besten krystallisirt das *Nitrat* in Nadelgruppen. Das *Platinsalz* bildet kleine, schwerlösliche Nadeln, das *Goldsalz* sechsseitige Prismen. Salzsäure zersetzt die Base bei 200°. — Eine tertiäre Methylamidobase: *Trimethylmelamin* $(CN)_3(NHCH_3)_3$ entsteht, wenn Sulfocyanursäureäther mit 33 procentiger Methylaminlösung mehrere Stunden auf 180°

(1) JB. f. 1851, 382 ff.

erhitzt wird; die Umsetzung findet schwierig statt und man stellt passend zuerst bei 130 bis 140° die Zwischenproducte dar und erhitzt diese von Neuem mit Methylamin. Aus dem Reactionsproduct nimmt wenig kaltes Wasser die tertiäre Base auf, noch verunreinigt mit secundärer Base, deren Abscheidung durch Krystallisation oder Salze nicht erreicht wurde. Die wässerige Lösung liefert beim Eindampfen einen allmählich krystallisirenden Syrup. Mit Platinchlorid entstehen wie bei dem Melamin zwei *Platinsalze*, ein in derben Prismen krystallisirendes, schwerer lösliches $[(CN)_3(NHCH_3)_3HCl]_2 . PtCl_4$ und ein anderes in Nadeln von der Zusammensetzung $(CN)_3(NHCH_3)_3 . 2HCl . PtCl_4$. Das *Oxalat* krystallisirt in concentrisch vereinigten Nadeln und kann aus Alkohol krystallisirt werden. — Nach Liebig und Laurent (1) entsteht aus *Cyanurchlorid* mit Ammoniak und Anilin *Chlorcyanamid* (zweifach-amidirtes Cyanurchlorid) beziehentlich Chlorcyananilid (zweifach-phenylamidirtes Cyanurchlorid); Hofmann findet, dafs das *Chlorcyanamid* mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzt *Melamin* giebt (2). — *Zweifach-methylamidirtes Cyanurchlorid* $(CN)_3(NHCH_3)_2Cl$ entsteht, wenn Cyanurchlorid mit methylalkoholischem Methylamin übergossen wird, bis die alkalische Reaction stehen bleibt. Die ausgeschiedene Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether selbst bei Siedetemperatur beinahe unlöslich; aus kochender Essigsäure wird sie durch kochendes Wasser in Nadeln gefällt, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Dieselbe ist eine schwache Base, welche aus der Lösung in concentrirten Säuren durch Wasser gefällt wird. Die Lösung in Salzsäure giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Platinsalz, welches aber zum Theil schon einem Umwandlungsproduct der gechlorten Base angehört, indem dieselbe in saurer Lösung, namentlich beim Erwärmen, leicht das Chlor gegen Hydroxyl austauscht. — Dieses zweifach-methylamidirte Cyanurchlorid geht mit Methylamin in methylalkoholischer Lösung auf 100° erwärmt in *Trimethylmelamin* $(CN)_3(NHCH_3)_3$ über; auch dieses liefert zwei

(1) JB. f. 1847 und 1848, 596. — (2) Vgl. diesen JB. S. 601.

Platinsalze von der Zusammensetzung $2[(CN)_3(NHCH_3)_3 . HCl] . PtCl_4$ und $(CN)_3(NHCH_3)_3 . 2HCl . PtCl_4$. Die Base verträgt eine Temperatur von 200° ohne Veränderung, Salzsäure wirkt auf sie erst über 100° zersetzend, unter Bildung von Methylamin und Cyanursäure. — Aus dem *zweifach-methylamidirten Cyanurchlorid* bildet ferner wässeriges Ammoniak bei 150°, alkoholisches Ammoniak bei höherer Temperatur, *Dimethylmelamin* $(CN)_3(NHCH_3)_2NH_2$; dasselbe ist in Wasser, in Alkohol und Aether kaum löslich. Mit Säuren bildet es beständige Salze; das Sulfat und Oxalat krystallisiren gut, ersteres in sechsseitigen Tafeln, letzteres in rhombischen Krystallen. Durch concentrirte Natronlauge wird die Base aus Salzlösungen ausgeschieden, sie liefert zwei einander ähnliche, in Nadeln krystallisirende *Platinsalze* $C_5H_{10}N_6 . 2HCl . PtCl_4$ und $2(C_5H_{10}N_6HCl) . PtCl_4$, deren Trennung nicht gelang. — In saurer Lösung oder mit Wasser auf 200° erhitzt, entsteht aus dem *zweifach-methylirten Cyanurchlorid* die *zweifach-methylamidirte Cyanursäure* $(CN)_3(NHCH_3)_2OH$, eine Base, welche durch Ammoniak gefällt als undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten wird; sie ist in siedendem Wasser kaum löslich und ertheilt demselben saure Reaction. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich und verkohlt über 250° erhitzt ohne zu schmelzen. Das *Platinsalz* $(C_5H_9N_5O . HCl)_2 . PtCl_4$ bildet schwerlösliche lange Nadeln. Das *Nitrat* bildet feine Nadeln, das *Chlorhydrat* schöne Krystallblätter. In überschüssiger Natronlauge ist die Base löslich, unter Bildung eines in Prismen krystallisirendem *Natriumsalzes*; dasselbe entsteht auch direct bei Einwirkung von Natronlauge auf die Chlorbase. — Diese geht mit Natriummethylat gekocht in den *Methyläther der zweifach-methylamidirten Cyanursäure* $(CN)_3(NHCH_3)_2OCH_3$ über, welcher in Prismen krystallisirt, ein ziemlich lösliches *Platinsalz* bildet und in Natronlauge unlöslich ist. — Neben dem zweifach-methylamidirten Cyanurchlorid entsteht aus Cyanurchlorid und Methylamin in methylalkoholischer Lösung *methylamidirtes-methoxylirtes Cyanurchlorid* $(CN)_3(NHCH_3)(OCH_3)Cl$, welches in der Mutterlauge jener Verbindung bleibt. Aus siedendem Wasser krystallisirt dasselbe in nadelförmigen, in Alkohol und

Aether löslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 155°. Es ist eine Base, deren Salze durch Wasser nicht zersetzt werden und leicht lösliche Platin- und Goldsalze bildet; in Natronlauge ist sie unlöslich, mit Säuren kann sie ohne Veränderung gekocht werden. — *Sulfocyanursäure-Methyläther* setzt sich mit *Dimethylamin* im Rohr auf 200 bis 220° erhitzt nur unvollständig um; die gebildeten Basen enthalten noch Schwefel, auch wenn das Erhitzen mit Dimethylamin wiederholt wird. Die tertiäre Dimethylamidobase : *Hexamethylmelamin* $(CN)_3[N(CH_3)_2]_3$ entsteht, wenn man gleiche Gewichtsmengen von Dimethylaminchlorhydrat und Cyanurchlorid zusammenreibt und in kleinen Mengen im Proberohr zusammenschmilzt, so lange sich Salzsäure entwickelt; das gebildete Chlorhydrat wird in Wasser gelöst. Die durch Natronlauge gefällte Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 172°, sie sublimirt schon bei 100°. Das in Nadeln krystallisirende *Platinsalz* $2(C_9H_{18}N_6 . HCl) . PtCl_4$ ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; das *Goldsalz* hat ähnliche Eigenschaften. *Hexamethylamin* entsteht auch aus Cyanurchlorid und *Trimethylaminchlorhydrat* unter gleichzeitiger Bildung von Chlormethyl. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt es in Cyanursäure und Dimethylamin. — *Sulfocyanursäure-Methyläther* mit alkoholischem Aethylamin 6 Stunden auf 100° erwärmt, giebt die *primäre Aethylamidobase* $(CN)_3(SCH_3)_2NHC_2H_5$, welche in Salzsäure löslich ist und auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt; sie ist in siedendem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 114°. Das *Platinsalz* $(C_3H_{12}N_4S_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt in Prismen. — Die *secundäre Aethylamidobase* $(CN)_3SCH_3(NHC_2H_5)_2$ entsteht auf gleiche Weise, wenn auf 140° erhitzt wird; von gleichzeitig entstehender Triamidobase wird sie durch Auskochen mit Wasser, von primärer Base durch deren Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure befreit. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 83 bis 84°. Das *Chlorhydrat* ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das *Nitrat* krystallisirt leicht. Das *Oxalat*

bildet sehr leicht lösliche Nadeln, das *Sulfat* ist sehr leicht löslich. Das schwer lösliche *Platinsalz* bildet feine Nadeln, das *Goldsalz* scheidet sich als bald krystallisirendes Oel aus. *Zinnchlorid* giebt ein krystallinisches Doppelsalz. — Die tertiäre Aethylamidobase : *Triäthylmelamin* $(CN)_3(NHC_2H_5)_3$ entsteht beim längeren Erhitzen des *Sulfocyansäure-Methyläthers* mit starkem alkoholischem Aethylamin oder wie die entsprechende Methylverbindung aus *Cyanurchlorid;* als Zwischenproduct entsteht im letzten Fall die Verbindung $(CN)_3(NHC_2H_5)_2Cl$, welche mit Salzsäure das Chlorhydrat der Hydroxylverbindung $(CN)_3(NHC_2H_5)_2OH . HCl$ liefert, deren Platinsalz $[(CN)_3(NHC_2H_5)_2 OH . HCl]_2 . PtCl_4$ analysirt wurde. — Das *Triäthylmelamin* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 73 bis 74°; es ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich, es krystallisirt nur schwer. Die einfachen Salze sind sehr leicht löslich, nur das *Chlorhydrat* wurde krystallisirt erhalten. Das *Platinsalz* $(C_9H_{18}N_6HCl)_2 . PtCl_4$ bildet feine, schwer lösliche Nadeln, das *Goldsalz* fällt als bald erstarrendes Oel. Mit Silbernitrat entsteht in alkoholischer Lösung der Base eine in Nadeln krystallisirende Fällung $2(C_9H_{18}N_6) . AgNO_3$. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt wird das *Triäthylmelamin* in Aethylamin und Cyanursäure gespalten. — *Sulfocyanursäure-Methyläther* setzt sich mit *Diäthylamin* nicht vollständig um; *Cyanurchlorid* reagirt heftig auf wasserfreies Diäthylamin unter Bildung von *Hexaäthylmelamin* $(CN)_3[N(C_2H_5)_2]_3$, welches in Form eines in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslichen Oeles erhalten wurde. Das in Wasser schwer lösliche *Platinsalz* desselben $(C_{15}H_{30}N_6HCl)_2 . PtCl_4$ bildet derbe Krystalle, das *Goldsalz* $C_{15}H_{30}N_6 . HCl . AuCl_3$ schwer lösliche Nadeln. Salzsäure spaltet die Base bei 150°. — *Sulfocyanursäure-Methyläther* mit alkoholischem *Amylamin* bei 100° digerirt giebt die *primäre Amylamidobase* $(CN)_3(SCH_3)_2NHC_5H_{11}$ in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 95°; die salzs. Lösung wird durch Wasser gefällt. Concentrirte Salzsäure wirkt auf dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend. — Wird der Methyläther mit *Piperidin* fünf Stunden auf 200° erhitzt, so liefert er die *secundäre Base* $(CN)_3SCH_3(NC_5H_{10})_2$,

welche aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 106 bis 107° zu erhalten ist. Das *Platinsalz* $(C_{14}H_{23}N_5S . HCl)_2 . PtCl_4$ derselben ist schwer löslich; mit Goldchlorid entsteht eine harzige Fällung. — Die tertiäre Base : *Tripiperidylmelamin* $(CN)_3(NC_5H_{10})_3$ entsteht auf gleiche Weise, wenn man auf 250° erhitzt; dasselbe schmilzt bei 213° und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Die salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid das schwerlösliche *Platinsalz* $(C_{18}H_{30}N_6 . HCl)_2PtCl_4$; Goldchlorid giebt eine harzige Fällung. Bei 150° wirkt Salzsäure zersetzend auf die Base, unter Bildung von Cyanursäure und Piperidin, ein. Sowohl aus dem *Sulfocyanursäuremethyläther* als auch aus *Cyanurchlorid* entsteht mit *Anilin* das *Triphenylmelamin* $(CN)_3(NHC_6H_5)_3$, aus Cyanurchlorid und *Diphenylamin* das *Hexaphenylmelamin* $(CN)_3[N(C_6H_5)_2]_3$; Verbindungen, die in diesem JB. S. 636 näher beschrieben wurden.

Von M. Striegler (1) wurde eine vorläufige Mittheilung über *Melanurensäure* (2) gemacht, nach welcher dieselbe zwei Reihen von Salzen $C_6H_7N_8\overset{I}{M}O_4$ und $C_6H_6N_8\overset{I}{M}_2O_4$ bildet. Das neutrale *Ammoniumsalz* bildet feine, an der Luft Krystallwasser und Ammoniak verlierende Nadeln, aus welchen bei 100° sämmtliches Ammoniak entweicht. Mit Phosphorpentachlorid giebt die Säure *Cyanurchlorid* und Phosphoroxychlorid.

E. Lippmann und F. Fleifsner (3) untersuchten die Einwirkung von Cyankalium auf *Nitrosodimethylanilin*. Zwei Moleküle Nitrosoverbindung wurden mit einem Molekül Cyankalium in alkoholischer Lösung erwärmt, bis die Farbe derselben aus Dunkelgrün in Goldbraun übergegangen war. Das ausgeschiedene Reactionsproduct wurde nach dem Waschen mit Wasser durch Krystallisation aus Alkohol in himbeerrothen Krystallen erhalten. Diese, das *Cyanhydrin des Nitrosodimethylanilins*, $C_{17}H_{21}N_5O_2 = CH{\equiv}N{=}[N(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}\overset{|}{N}O{-}\overset{|}{N}O{-}C_6H_4N$

(1) J. pr. Chem. [2] **32**, 126. — (2) JB. f. 1855, 461; siehe ferner Bamberger, JB. f. 1883, 483. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 437; Monatsh. Chem. **6**, 537.

$(CH_3)_2]$, sind in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht, in Ligroïn nicht löslich; sie schmelzen bei 221 bis 222⁰. Salzsäure löst das Cyanhydrin mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird durch Wasser nicht wieder gefällt, auch mit Platinchlorid und Ferrocyankalium giebt dieselbe keine Niederschläge; Pikrinsäure erzeugt in alkoholischer Lösung keine Fällung. Durch Salzsäure wird das Cyanhydrin in der Wärme unter Salmiakbildung zersetzt, Kalihydrat wirkt erst beim Schmelzen damit unter tief eingreifender Zersetzung ein. — Die Reaction des Nitrosodimethylanilins mit Cyankalium findet unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylamin und wenig Ammoniak statt, die Entstehung des ersteren erklärt sich durch die Einwirkung von Kalihydrat, entstanden durch Dissociation des Cyankaliums, auf Nitrosodimethylanilin. — Durch Zinnchlorür oder Zinkstaub mit Chlorwasserstoffsäure wird das Cyanhydrin entfärbt und reducirt zu *Dimethyl-p-phenylendiamin* und es entsteht gleichzeitig Ammoniak und Ameisensäure. Hierbei wurde die Flüchtigkeit des Dimethylphenylendiamins mit Wasserdampf beobachtet. — Das Cyanhydrin vereinigt sich mit verschiedenartigen aromatischen Verbindungen zu durch Metallglanz und Flächenschimmer ausgezeichneten Körpern vom Aussehen der Perjodide organischer Basen; diese entstehen durch Vereinigung der Componenten in heifser alkoholischer Lösung; durch Kochen mit Wasser werden sie wieder gespalten, auch können sie nicht unverändert aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es wurden dargestellt: *Benzol-Nitrosodimethylanilincyanhydrin* $2\,C_{17}H_{21}N_5O_2 . C_6H_6$, welches aus Benzol krystallisirt nach Schrauf monosymmetrische stark dichroïtische Krystalle bildet. Das Benzol verliert diese Verbindung bei 130 bis 140⁰ unter Zurücklassung des Cyanhydrins. *Toluol-Nitrosodimethylanilincyanhydrin* $2\,C_{17}H_{21}N_5O_2 . C_7H_8$; *Nitrobenzol-Nitrosodimethylanilincyanhydrin* $2\,C_{17}H_{21}N_5O_2 . C_6H_5NO_2$, rothbraune metallglänzende Krystalle. *Anilin-Nitrosodimethylanilincyanhydrin* $2\,C_{17}H_{21}N_5O_2 . C_6H_5NH_2$, rothbraune Krystalle, und diesen äufserlich sehr ähnlich $3\,C_{17}H_{21}N_5O_2 . C_6H_5NH_2$. *Chinolin-Nitrosodimethylanilincyanhydrin* $2\,C_{17}H_{21}N_5O_2 . C_9H_7N$, goldstaubähnliche Blättchen. *Phenol - Nitrosodimethylanilincyanhydrin*

$2\,C_{17}H_{21}N_5O_2 \,.\, C_6H_5OH$, glänzende Krystalle mit starkem Flächenschimmer. — *Nitrosodiäthylanilincyanhydrin* $C_{21}H_{29}N_5O_2$ = $CH{\equiv}N{=}[N(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}NO{-}NO{-}C_6H_4N(CH_3)_2]$ entsteht aus der Nitrosobase beim Kochen mit Cyankalium in Alkohol bis zum Verschwinden der ersteren; dieses Cyanhydrin bildet rothgelbe Krystalle, welche aus Alkohol krystallisirt bei 169 bis 171° schmelzen. Die Reduction mit Zinnchlorür giebt Diäthylphenylendiamin neben Ammoniak und Ameisensäure. — *β-Nitrosonaphtol* wird durch *Kaliumcyanid* nicht verändert und ebensowenig Nitrosoamine, wie *Nitrosodimethylamin* und *Nitrosodiphenylamin.*

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes (Guanidine).

L. Henry (1) machte auf Gesetzmäfsigkeiten bei den *Siedepunkten der chlorirten Nitrile* aufmerksam. Sowohl die Substitution von Halogenen als auch von Stickstoff an Stelle von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen bewirkt eine Erhöhung des Siedepunkts; dieselbe wächst nicht gleichzeitig mit der Zahl der eintretenden Elemente, sondern ist geringer, wenn schon eine Substitution im Molekül vorhanden war; aufserdem ist die Siedepunktserhöhung um so geringer, in je gröfsere Nähe Chlor und Stickstoff zu einander treten.

Derselbe (2) zeigte ferner an einer Reihe von Beispielen, dafs der Ersatz von *Methyl* durch *Cyan* den *Siedepunkt* der Verbindungen erhöht und dafs die Siedepunktsdifferenz der betreffenden Verbindungen kleiner ist, wenn zugleich Sauerstoff in denselben enthalten ist. Ebenso bewirkt der Austausch von Chlor gegen Cyan eine Erhöhung des Siedepunkts; dieselbe ist geringer, wenn die ursprüngliche Verbindung ein Säurechlorid ist und nicht ein Alkylchlorid. Tritt ein Atom Sauerstoff an die Stelle zweier

(1) Compt. rend. **100**, 1502. — (2) Compt. rend. **100**, 1075.

Wasserstoffatome, so findet eine Erniedrigung des Siedepunkts statt, wenn eine Cyangruppe vorhanden ist. Diese Beeinflussung des Radikals CN durch Sauerstoff zeigt sich aber nur, wenn sie an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Gleiche Siedepunktserhöhung bewirkt der Eintritt von Chlor oder Cyan im gewöhnlichen Aethyläther und Aethylacetat, wenn derselbe an correspondirender Stelle im Alkohol resp. Säureradical stattfindet.

Br. Radziszewsky (1) hat gefunden, daſs die *Nitrile* mit *Wasserstoffsuperoxyd* in *Amide* übergehen, entsprechend der Gleichung $R\text{-}CN + 2H_2O_2 = R\text{-}CONH_2 + O_2 + H_2O$ und zwar erfolgt die Umsetzung besonders leicht in alkalischer Lösung bei etwa 40° C. So entstehen aus Benzonitril, Valeronitril und Cyan die Amide *Benzamid, Capronamid* und *Oxamid* mit quantitativer Ausbeute. *Cyanwasserstoffsäure* giebt neben anderen Producten auch *Oxamid*. Radziszewsky ist der Ansicht, daſs dasselbe einer vorhergehenden Bildung von Cyan seine Entstehung verdankt, weil Formamid mit Wasserstoffsuperoxyd kein Oxamid liefert.

A. Michael und J. T. Wing (2) haben das Additionsproduct aus *Cyanäthyl* und Chlorwasserstoff untersucht. Die im Vacuum getrocknete Verbindung wurde, in absolutem Alkohol gelöst, mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Anilin zersetzt; die Lösung wurde gekühlt, um die durch die Reaction bewirkte Erwärmung zu vermeiden. Nach mehrstündigem Stehen im geschlossenen Gefäſs lieſsen Sie den Alkohol verdunsten, lösten den Rückstand in Wasser und schüttelten nach Zusatz von Alkali mit Aether aus. Nach dem Verdampfen hinterläſst derselbe ein nach drei Tagen erstarrendes Oel. Diese Verbindung : *Propenylphenylamidin* $C_9H_{12}N_2 = C_2H_5\text{-}C(NH)\text{-}NHC_6H_5$ ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; sie krystallisirt in Rhomboëdern, welche bei 68° schmelzen. Mit Wasser gekocht wird sie zersetzt in Ammoniak und *Propionanilid*, bei 116° schmelzend. Kochende Salzsäure liefert Anilin

(1) Ber. 1885, 355. — (2) Am. Chem. J. 7, 71.

und Propionsäure. Sie löst sich in Säuren und wird durch Alkalien gefällt. Mit Platinchlorid entsteht das in Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirende *Platinsalz* $(C_9H_{12}N_2HCl)_2 . PtCl_4$, welches längere Zeit in Berührung mit Salzsäure zerfällt. — Mit *Phenolnatrium* in alkoholischer Lösung entsteht aus dem Cyanäthyl-Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Chlornatrium eine nach Verdampfen des Alkohols als Oel zurückbleibende Verbindung. Diese hat basische Eigenschaften; sie ist in Säuren löslich und wird durch Alkalien gefällt, ihre wässerige Lösung reagirt alkalisch. Die ätherische Lösung giebt mit Chlorwasserstoff eine amorphe Fällung. — Michael und Wing vermuthen in der nicht rein erhaltenen Verbindung den Körper C_2H_5-C(NH)-OC_6H_5. — Dem Additionsproduct aus Cyanäthyl und Chlorwasserstoff kommt nach diesen Beobachtungen die *Constitution* C_2H_5-CCl=NH zu.

K. Gasiorowski und V. Merz (1) haben die Darstellung der *Nitrile* durch Erhitzen der *Formylverbindungen* aromatischer Basen mit Zinkstaub weiter erforscht (2). Wenn *Formanilid* gekocht wird, tritt Geruch nach Carbylamin auf und der Siedepunkt sinkt von 278° auf 234°; das dann destillirte Product enthält Benzonitril und Methenyldiphenylamin neben Formanilid. Formanilid mit überschüssigem Zinkstaub destillirt liefert Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Anilin und *Benzonitril;* anfangs macht sich der Geruch des Phenylcarbylamins bemerkbar. Die Ausbeute an Benzonitril ist am günstigsten, wenn die Destillation im Wasserstoffstrom ausgeführt wird, und schwankt zwischen 10 und 20 Proc. vom Gewicht des Formanilids. *o-* und *p-Tolunitril*, *α-* und *β-Naphtonitril* wurden auf analoge Weise gewonnen. — Das zur Darstellung von Isobutylformanilid dienende *Isobutylanilin (Monoamidoïsobutylbenzol)* (3) läſst sich am besten derart darstellen, daſs man 2 Thle. Anilinchlorhydrat mit 1 Thl. Isobutylalkohol zuerst einige Stunden auf 200°, dann 7 bis 8 Stunden auf 270 bis 280° erhitzt, bis die Masse blätterig geworden

(1) Ber. 1885, 1001. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 734 ff. und Beran, diesen JB. : aromatische Amine. — (3) Studer, JB. f. 1881, 459.

ist. Der Körper schmilzt bei 17°. Zur Umwandlung in das *Isobutylformanilid* $(C_4H_9-C_6H_4-NH-CHO)_4 . H_2O$ kocht man Isobutylanilin am Rückflufskühler mehrere Stunden mit conc. Ameisensäure und destillirt die überschüssige Säure ab, wobei die Verbindung im Rückstande bleibt. Sie siedet bei 314 bis 316° und krystallisirt in Blättchen bei 59 bis 62° schmelzend. Durch Destillation mit Zinkstaub wird daraus bei 248 bis 249° siedendes *Isobutylbenzonitril* $C_4H_9-C_6H_4-CN$. — *Formyl-m-xylid* $(CH_3)_2=C_6H_3(NHCHO)$ schmilzt bei 113 bis 114° und giebt mit Zinkstaub destillirt bis 12 Proc. *m-Xylonitril* $(CH_3)_2C_6H_3CN(1, 2, 4)$, bei 222° siedend. — Aus Formylbenzidin konnte kein Nitril gewonnen werden.

H. Bauer (1) theilte in einer Abhandlung über die *Siedepunktsanomalien* der chlorirten *Acetonitrile* und ihrer Abkömmlinge auch Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen mit. — *Mono-, Di- und Trichloracetamid* wurden dargestellt durch Versetzen der Ester mit dem doppelten Volum wässerigem Ammoniak ohne die Flüssigkeiten zu mischen und unter guter Abkühlung. *Trichloracetamid* entsteht besser durch Einwirkung von trockenem gasförmigem Ammoniak auf Trichloressigäther bei starker Abkühlung. Das Dichloracetamid schmolz etwas abweichend von den übrigen Angaben (96°) bei 97,5°. — Diese Amide geben durch Destillation mit Phosphorpentoxyd zu gleichen Molekulargewichten die Nitrile; man läfst das Gemisch passend 5 bis 6 Stunden stehen und erwärmt dann gelinde. Von Monochloracetonitril wurden 50 Proc., von Dichloracetonitril 40 bis 50 Proc., von Trichloracetonitril 90 bis 95 Proc. der berechneten Menge erhalten. Die Siedepunkte des *Monochlor-, Dichlor- Trichloracetonitrils* wurden bei resp. 123 bis 124,5°, 112 bis 113° und 83,5 bis 84° beobachtet (2). Die Nitrile sind wasserhelle, stechend riechende, stark lichtbrechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten; sie sind in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Kohlenwasserstoffen löslich. Mit gasförmigem Bromwasserstoff geben sie krystallinische Producte, welche durch Wasser zerlegt werden. Mit Salzsäure erwärmt liefern sie Säuren, in

(1) Ann. Chem. **229**, 163. — (2) JB. f. 1873, 730.

alkoholischer Lösung mit Salzsäure die entsprechenden Aether. Beim längeren Aufbewahren tritt leicht Polymerisation ein. Die Einwirkung von Zinkäthyl, Quecksilberdiphenyl, Fluorblei, Jod- und Bromkalium auf jene Nitrile lieferte keine brauchbaren Resultate. Mono- und Dichloracetonitril gaben mit Natriumalkoholaten keine faſsbaren Producte. — *Dichlormethoxylacetonitril* $CCl_2(OCH_3)CN$ wurde dargestellt durch langsames Zugeben einer möglichst concentrirten Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu dem mit seinem halben Volum Methylalkohol verdünnten, in einer Kältemischung stehenden *Trichloracetonitril.* Zur Vollendung der heftigen Reaction wurde erwärmt, das gebildete Chlornatrium durch Aether vollkommen gefällt und überschüssiges Natriummethylat durch Einleiten feuchter Kohlensäure entfernt. Zweimalige Destillation lieferte das bei 148 bis 149° (732 mm) siedende Nitril rein, vom spec. Gewicht 1,3885. Es besitzt einen ätherischen süſslichen Geruch, ist wenig löslich in Wasser und entwickelt bei längerem Stehen mit demselben Cyanwasserstoff und Salzsäure. In Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen ist das Nitril leicht löslich, durch Alkalien und Säuren wird es in die entsprechende Säure umgewandelt. Beim Aufbewahren während längerer Zeit polymerisirt sich dasselbe; es entstehen würfelige, nicht schmelz- oder sublimirbare Krystalle, welche in Aether schwer löslich sind; dieses *polymere Dichlormethoxylacetonitril* ist gegen die meisten Reagentien indifferent. — *Dichloräthoxylacetonitril* $CCl_2(OC_2H_5)CN$ wurde wie die Methoxylverbindung als bei 160 bis 161,5° siedende Verbindung gewonnen, sie besitzt dieselben Eigenschaften wie diese, spec. Gewicht 1,3394 bei 15,5°; Dampfdichte 5,308. Sein leicht entstehendes, Würfel bildendes *Polymerisationsproduct* schmilzt bei 171°. — Trichloracetonitril setzt sich mit Propylalkoholat in der Wärme um, das entstehende, wie seine Homologen gereinigte *Dichlorpropoxylacetonitril* $CCl_2(OC_3H_7)CN$ siedet bei 182 bis 184°, sein spec. Gewicht bei 15,5° ist 1,2382; seine Dampfdichte 6,035; es polymerisirt sich ebenfalls. — Das auf analoge Weise dargestellte *Dichlorisobutoxylacetonitril* $CCl_2(OC_4H_9)CN$ siedet bei 195 bis 197°, das spec. Gewicht beträgt

1,1226 bei 15,5°; es polymerisirt sich leichter als die niederen Homologen. *Monochlordiäthoxylacetonitril* $CCl(OC_2H_5)_2CN$ entsteht durch Erwärmen des Dichloräthoxylacetonitrils mit Natriumalkoholat im geschlossenen Rohr bei 100°, es siedet bei 159,5 bis 161,5°; von dem unveränderten Nitril konnte es nicht getrennt werden. *Dichlorpropoxylacetonitril* mit der berechneten Menge Natriumpropylat im Rohr auf 100° erwärmt liefert das bei 199 bis 202° siedende *Monochlordipropoxylacetonitril* $CCl(OC_3H_7)_2CN$. Aus Monochlordiäthoxylacetonitril entstand mit überschüssigem krystallisirtem Natriumalkoholat durch Erhitzen im Rohr, das bei 159 bis 161,5° siedende *Triäthoxylacetonitril* $C(OC_2H_5)_3CN$ vom spec. Gewicht 1,0030 bei 15,5°. — Das auf gleiche Weise aus Monochlordipropoxylacetonitril gewonnene *Tripropoxylacetonitril* $C(OC_3H_7)_3CN$ siedet bei 216 bis 219°. — *Monochlorpropäthoxylacetonitril* $CCl(OC_2H_5)OC_3H_7CN$ entsteht analog aus Natriumäthylalkoholat und Dichlorpropoxylacetonitril als bei 182 bis 184° siedende Flüssigkeit, welche indessen von unverändertem Nitril nicht getrennt werden konnte. — Eine concentrirte Lösung von Platinchlorid giebt mit den Nitrilen pulverige Niederschläge der Platinverbindungen, welche schnell abfiltrirt und abgepreſst werden müssen, da Wasser zersetzend auf dieselben einwirkt. *Dichlormethoxylacetonitrilplatinchlorid* $CH_3O-CCl_2-CN . PtCl_4$ und *Dichloräthoxylacetonitrilplatinchlorid* $C_2H_5O-CCl_2-CN . PtCl_4$ sind morgenrothe schwere Pulver, *Dichlorpropoxylacetonitrilplatinchlorid* $C_3H_7O-CCl_2-CN . PtCl_4$ ist ein orangerothes Pulver. — Um Additionsproducte der einfach alkoxylirten Nitrile mit Bromwasserstoffsäure zu gewinnen (1), wurde die letztere in das mit Petroleumäther verdünnte *Dichloräthoxylacetonitril* eingeleitet; die sich ausscheidenden Krystallblättchen bestanden aus *Trichloracetamid*, welches auf gleiche Weise auch aus *Dichlorpropoxyl-* und *Dichlormethoxylacetonitril* entsteht. 15 g *Dichlormethoxylacetonitril* ohne Verdünnungsmittel mit gasförmigem Bromwasserstoff behandelt gaben Brommethyl und 13 g Rückstand. Dieses Reactionsproduct besteht zum

(1) Vgl. JB. f. 1867, 360, 367.

gröfsten Theil aus Trichloracetamid und aufserdem einer bei der Destillation sich unter Verkohlen zersetzenden Verbindung; das dabei auftretende scharf riechende Gas, in welchem Er *Cyanchlorkohlenoxyd* vermuthet, giebt in Kalkwasser geleitet Calciumcarbonat, Chlorwasserstoff und Blausäure. Die Zersetzung des Dichlormethoxylacetonitrils durch Bromwasserstoff in Brommethyl, Trichloracetamid und Cyanchlorkohlenoxyd, welches in dem Reactionsproduct in Form einer polymeren Modification angenommen wird, ist danach durch folgende Gleichung auszudrücken : 1) $CH_3O-CCl_2-CN + HBr = CH_3Br + HO-CCl_2-CN$; 2) $HO-CCl_2-CN = ClCOCN + HCl$; 3) $HO-CCl_2CN + HCl = CCl_3CONH_2$. — *Dichlorisobutoxylacetonitril* giebt mit getrocknetem Chlorwasserstoff behandelt Isobutylchlorid und Trichloracetamid. Wird *Dichlormethoxylacetonitril* mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so findet unter Erwärmung eine Reaction statt : es entsteht *Trichloressigsäure-Methyläther* vom Siedepunkt 151 bis 152°; sein spec. Gewicht ist bei 20,2° = 1,4902, bei 14° = 1,4969. — Der auf gleiche Weise aus *Dichloräthoxylacetonitril* entstehende *Trichloressigsäure-Aethyläther* siedet bei 164 bis 166°.

A. Weddige und M. Körner (1) haben durch Einleiten von trockener Salzsäure in *Dichloracetonitril* ein sehr unbeständiges in weifsen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct erhalten, welches im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt zerfällt unter Bildung von Salzsäure und einem *polymeren Dichloracetonitril*. Dieses kann durch Krystallisation aus Alkohol leicht gereinigt werden; es bildet grofse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 69 bis 70° und ist in Alkohol, Aether sowie Benzol leicht, in Wasser schwer löslich. Durch Alkalien und Ammoniak wird es schon in der Kälte verändert. — Auf gleiche Weise konnten aus *Mono-* und *Trichloracetonitril* Additionsproducte, aber nur aus dem letzteren ein Polymeres gewonnen werden und dieses ist identisch mit dem aus polymerem Cyankohlensäureäther dargestellten Nitril (2).

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 176. — (2) JB. f. 1883, 482.

L. Henry (1) hat *Trimethylencyanid* $(C_3H_6)(CN)_2$ dargestellt durch 7 bis 8stündiges Erwärmen von *Trimethylenbromid* mit ganz reinem Cyankalium in 85 procentigem Alkohol; dasselbe destillirt ohne merkliche Zersetzung bei 274° und erstarrt nicht bei —23°; das spec. Gewicht ist 0,9961 bei 11°. Es ist in Wasser löslich, ebenso in Alkohol und Chloroform, dagegen unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Es vereinigt sich mit gasförmigem Bromwasserstoff zu einem krystallinischen Product. Rauchende Salzsäure verwandelt das Trimethylencyanid in *normale Brenzweinsäure.* (Zwischen den Siedepunkten der Cyanide, Bromide und Carbonsäureäthylester des Propylens und Trimethylens zeigt sich eine Differenz von 20 oder 19°.) *Aethylencyanid* $C_2H_4(CN)_2$ wird aus Aethylenbromid leicht erhalten, wie Trimethylencyanid, als eine bei 51 bis 52° schmelzende, unzersetzt bei 265 bis 267° siedende krystallinische Masse, welche löslich ist in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

R. Möhlau (2) beschrieb einige Bildungsweisen und Derivate des *Diphenyldiisoindols* $C_{28}H_{22}N_2$ (3), für welches der Name *Diphenylpseudoamphiphenacylnitril* gewählt wird; für jene Verbindung wird die Formel $[(C_6H_5)C{-}CH{-}N(C_6H_5){-}C(C_6H_5){-}CH{-}N(C_6H_5)]$, für *Diisoindol* oder *Amphiphenacylnitril* die Formel $[{=}(C_6H_5){-}C{-}CH_2{-}N{=}C(C_6H_5){-}CH_2{-}N{=}]$ gegeben. Diphenylpseudoamphiphenacylnitril entsteht aus dem mit Wasserdampf flüchtigen *Phenacylanilid,* welches sich bei langem Liegen zu einer braunen dickflüssigen Masse umwandelt, beim Destilliren oder bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid : $2\,C_6H_5COCH_2NHC_6H_5 + 2\,PCl_5 = C_{28}H_{22}N_2 + 2\,POCl_3 + 4\,HCl$. Das schon früher (4) beschriebene *Dinitrosodiphenyldiisoindol* oder *Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitril* hat aufser basischen Eigenschaften auch saure; es wurde das in concentrirter Natronlauge schwerlösliche *Natriumsalz* $C_{28}H_{18}N_4(ONa)_2$ in goldgelben prismatischen

(1) Compt. rend. **100**, 742. — (2) Ber. 1885, 163. — (3) JB. f. 1882, 620. — Daselbst 621.

Nadeln erhalten. Eine Abspaltung von Hydroxylamin durch Erhitzen mit Salzsäure konnte nicht bewirkt werden. Das zinnoberrothe Nitrat des Diphenylisonitrosopseudoamphiphenacylnitrils löst sich in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 beim Erwärmen und es scheidet sich ein Gemenge der nicht basischen, in Alkalien mit orangegelber Farbe löslichen Mono- und Dinitroderivate aus.

Nach N. Ljubawin (1) vereinigt sich *Methylcarbylamin* mit *Methyljodid* schon bei gewöhnlicher Temperatur; bringt man jenes mit der elffachen Menge des letzteren zusammen, so scheidet sich eine dunkelbraune feste Substanz ab. Die filtrirte Flüssigkeit lieferte im Rohr auf dem Wasserbad erhitzt nur wenig desselben Körpers, das Meiste blieb flüssig. Die feste Substanz wird als ein Gemisch des *Methylcarbylammoniumjodids* mit polymeren Carbylaminen oder als eine Verbindung der letzteren mit Methyljodid angesprochen; Reinigungsversuche führten zu keinem Resultat. Die Substanz kann zu Pulver zerrieben werden, ist sehr hygroskopisch und in Wasser vollkommen löslich, beim Liegen an der Luft wird sie klebrig und schwarz. Gegen Säuren ist sie beständig, während sie bei Einwirkung von Alkalien Methylamin und Dimethylamin liefert. Sublimat fällt aus wässeriger Lösung einen braunen Niederschlag, während auf Zusatz von Silbernitrat nur Jodsilber ausfällt. Chlorsilber wirkt zersetzend, es entsteht neben anderen Producten Methylamin, Oxalsäure und Ameisensäure. — Die Vereinigung von Aethyljodid mit Carbylamin erfolgt erst bei 100°, indem sich eine halbflüssige theerähnliche Substanz ausscheidet.

Nach P. Claësson (2) ist *Cyanamid* als normal constituirt zu betrachten, weil die Umwandlungsproducte desselben, Melamin und Dicyandiamidin, normale Verbindungen sind; als solche ist dann auch *Dicyandiamid* aufzufassen. — Die *Methyl-*, *Aethyl-* und *Phenylcyanamide* polymerisiren sich zu Hofmann's *Melaminen* (3), welche Isoverbindungen sind; deshalb zieht

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 407. — (2) Ber. (Ausz.) 1885, 499. — (3) Dieser JB. S. 634.

Claësson den Schluſs, daſs auch die Alkylcyanamide selbst Isoverbindungen sind, bei deren Bildung aus Cyanchlorid und Aminen muſs daher eine Umlagerung stattfinden. Die *Isomelamine* reagiren neutral und vereinigen sich in Benzollösung mit einem Molekül Chlorwasserstoff, Cyanamid bindet zwei Moleküle Chlorwasserstoff.

Nach J. Traube (1) kann reiner *Sulfoharnstoff* durch Quecksilberoxyd nicht vollständig entschwefelt, resp. in *Cyanamid* umgewandelt werden; setzt man aber etwas Rhodanammonium zu, so findet die Umwandlung leicht und schnell statt. Es ist daher die Entschweflung des Sulfoharnstoffs als ein secundärer Vorgang aufzufassen und die Bildung von löslichen Doppelrhodaniden bei Einwirkung von Rhodanammonium auf Quecksilberoxyd wird dabei eine Rolle spielen; das *Doppel*rhodanid setzt sich in der That leicht mit dem Sulfoharnstoff um. Wie durch Quecksilberoxyd so wird Sulfoharnstoff auch durch Dimercurammoniumchlorid entschwefelt unter Bildung von Cyanamid, Chlorammonium, Ammoniak und Quecksilbersulfid. Zur Darstellung des *Cyanamids* aus *Chlorcyan* empfiehlt es sich, dieses in eine wässerige Lösung von Ammoniak zu leiten; aus der Lösung wird das Cyanamid, welches sich beim Eindampfen polymerisiren würde, durch Blei- oder Silberlösung gefällt und die Salze durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Chlorcyan ist ohne Einwirkung auf suspendirtes Dimercurammoniumchlorid, Hydroxylaminchlorhydrat, Harnstoff in Alkohol gelöst, Silbernitratlösung, Jodform in Aether, oxamins. Ammonium, Oxamid und Phosphoniumjodid.

B. Rathke (2) weist in einer Abhandlung fast ausschlieſslich speculativen Inhalts auf die allen *Cyanverbindungen* gemeinschaftliche Fähigkeit hin, Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Amine und Hydroxylamin zu addiren unter Bildung von Amiden, Sulfamiden, Amidinen und Oxyamidinen. Die Bildung von *Thioharnstoffen* aus Rhodanammonium führt Derselbe auch auf eine solche Addition zurück; *Phenylthioharnstoff* z. B.

(1) Ber. 1885, 461. — (2) Ber. 1885, 3102.

entsteht beim Kochen von *Anilin* mit *Rhodanammonium*, indem zunächst die unbeständige Verbindung NH_2–$C(NC_6H_5)$–SNH_4 gebildet wird, welche Ammoniak abspaltet und in den Thioharnstoff übergeht; diese Interpretation findet eine Stütze in der Beobachtung, daſs sulfocyans. Anilin nicht in Phenylthioharnstoff umgelagert werden kann und nach Ihm entsteht derselbe auch nicht beim Kochen einer Lösung von Schwefelharnstoff mit Anilin, während er aus Rhodanammonium und Anlin leicht entsteht. Der Analogie nach ist die Bildung von Schwefelharnstoff aus Rhodanammonium auf primäre *Dissociation* in Ammoniak und Säure, dann Addition dieser Producte zu NH_2–$C(NH)$–SH und Umlagerung zu erklären. — Wie eine Cyanverbindung verhält sich *Dicyandiamid*, welches als *Cyanguanidin* (1) zu betrachten ist; es addirt leicht Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Dicyandiamid vereinigt sich auch mit Sulfocyansäure zu *Thioammelin*. Um die Constitution des Dicyandiamids als eines Cyanguanidins nachzuweisen wurde 1 Mol. *Guanidin* mit 1 Mol. Cyanamid längere Zeit auf dem Wasserbad digerirt; es ergab sich, daſs dabei nur das Cyanamid in Dicyanamid verwandelt war. Die Annahme, daſs der Polymerisation des Cyanamids zu Dicyandiamid, welche leicht erfolgt, wenn dessen Lösung mit Ammoniak erwärmt wird, eine intermediäre Bildung von Guanidin vorangehe, welches sich weiter mit Cyanamid umsetze, ist danach nicht berechtigt und es ist unaufgeklärt, worauf die katalytische Wirkung des Ammoniaks bei der Polymerisation des Cyanamids beruht. — Dicyandiamid geht mit Wasser und Salmiak oder Rhodanammonium auf 130 bis 150° erhitzt in Guanidin über, als Zwischenproduct muſs Cyanamid entstanden sein. — Auf die Bemerkungen über die Constitution des *Melamins* der *Cyanursäure* und verwandter Verbindungen sei hier verwiesen; Rathke ist der Ansicht, daſs man über die Constitution der Cyanursäure und Sulfocyanursäure nicht entscheiden könne, sondern für dieselben die beiden in Frage kommenden Formeln neben einander gelten lassen müsse.

(1) Vgl. JB. f. 1883, 484.

Nach A. W. Hofmann (1) spricht die Bildungsweise der *Melamine* aus *Cyanurchlorid* und *Sulfocyanursäureäther* für die normale Constitution $(CN)_3(NR_2)_3$ derselben und ebenso ihre Spaltung in Cyanursäure und die entsprechende Base. — Von einem *Isomelamin* $(CNH)_3(NH)_3$ sich ableitende Isomelamine entstehen durch Polymerisation der Monoalkylcyanamide (2) und werden durch Salzsäure in Ammoniak und Alkylcyanurate gespalten. *Trimethylirtes Isomelamin* (3) entsteht bei der Entschweflung des *Methylsulfoharnstoffs* mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd am besten unter Ausschlufs von Wasser, weil sich bei dessen Gegenwart harzige Producte bilden; die alkoholische entschwefelte Lösung wird eingedampft. Die Base ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, ihre Lösungen reagiren alkalisch, Aether löst die Base nicht. Sie krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 179° und sublimirt schon bei 100°. Sie krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, welche im Exsiccator entweichen. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in Prismen. Das *Platinsalz* $(CNCH_3)_3(NH)_3 . 2 HCl . PtCl_4$ krystallisirt wie das *Goldsalz* $(CNCH_3)_3(NH)_3 . 2 HCl . 2 AuCl_3$ in Nadeln. Mit Salzsäure auf 100° erhitzt wird die Base in Ammoniak mit *Isocyanursäure-Methyläther* gespalten; auch längeres Kochen mit Salzsäure bewirkt diese Spaltung. Als Zwischenproduct entsteht dabei die *Verbindung* $(CNCH)_3(NH)O_2$, welche in Form des in schwerlöslichen Nadeln krystallisirenden *Goldsalzes* $(CNCH_3)_3(NH)O_2 . HCl . AuCl_3$ und eines aus diesem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen *Chlorhydrats* $(CNCH_3)_3(NH)_2O_2 . HCl$ analysirt wurde; um diese Verbindung zu erhalten hat man die salzs. Lösung des *Isotrimethylamins* einige Stunden stehen zu lassen oder kurze Zeit zu kochen. — *Methylsulfoharnstoff* wurde aus dem bei der Polymerisirung des Sulfocyanmethyls (4) als Nebenproduct entstehenden *Methylsenföl* dargestellt. Man schüttelt dasselbe mit concentrirtem Ammoniak bis das Senföl verschwunden ist, filtrirt von ungelösten Oelen und dampft ein. *Aethylsulfoharnstoff* wurde aus *Aethylsenföl* durch Einwirkung von Ammoniak gewonnen.

(1) Ber. 1885, 2781. — (2) JB. f. 1869, 647. — (3) JB. f 1880, 788. — Siehe diesen JB. S. 612.

Der Schmelzpunkt, früher bei 89° und 106° beobachtet, wurde bei dem wiederholt aus Benzol umkrystallisirten Präparat bei 113° gefunden. — Die Entschwefelung des *Aethylsulfoharnstoffs* wird ebenfalls am besten unter Anschlufs von Wasser mit Quecksilberoxyd in Alkohol bewerkstelligt; die Lösung giebt eingedampft das in feinen Nadeln krystallisirende *Triäthylisomelamin* $(CNC_2H_5)_3(NH)_3$ vom Schmelzpunkt 92°; es krystallisirt mit 4 Mol. Wasser, welche im Vacuum entweichen. Das in Wasser ziemlich lösliche *Platinsalz* $(CNC_2H_5)_3(NH)_3 . 2HCl . PtCl_4$ krystallisirt in Nadeln; das *Goldsalz* $(CNC_2H_5)_3(NH)_3 . 2HCl . 2AuCl_3$ bildet rhombische Krystalle. Durch Salzsäure wird die Base gespalten in Triäthylisocyanurat und Ammoniak. Von den Zwischenproducten $(CNC_2H_5)_3(NH)_2O$ und $(CNC_2H_5)_3(NH)O_2$ wurde das zweite rein erhalten; man kocht die Base einmal mit Salzsäure auf, vertreibt das entstandene Ammoniak durch Natronlauge, verdampft mit Salzsäure und nimmt das neue *Chlorhydrat* in Alkohol auf; das zuerst ölig gefällte *Platinsalz* $C_{18}H_{34}N_8O_4PtCl_6$ erstarrt zu Nadeln. An diese Versuche, welche das Vorhandensein zweier Reihen von alkylirten Melaminen darthun, anknüpfend, discutirt Hofmann eingehend die Constitution des *Melamins* und der *Cyanursäure* und kommt zu der Ansicht, dafs dieselben Amid- resp. Hydroxylverbindungen seien. Um diese Ansicht zu stützen, wurden von Hofmann auch eine Reihe von Versuchen gemacht, deren Resultate die folgenden sind: *Sulfocyanursäureäther* liefert mit Alkoholen über 250° erhitzt Aether der Isocyanursäure; so wurde mit Methylalkohol *Isocyanursäure-Methyläther* bei 176° schmelzend, mit Aethylalkohol *Isocyanursäure-Aethyläther* vom Schmelzpunkt 95° erhalten, deren Bildung offenbar die der normalen Aether vorausging. — Aus *Silbercyanurat* und *Jodmethyl* entsteht auch bei gewöhnlicher Temperatur *Isocyanursäure-Methyläther*; *Natriumcyanurat* mit *Kaliummethylsulfat* giebt auf 100° erhitzt ebenso den Isoäther; normaler *Cyanursäure-Methyläther* bleibt unverändert auch nach mehrtägigem Erhitzen auf 100°; mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzt, zerfällt er in Chlormethyl und Cyanurchlorid; gleichzeitig entsteht durch secundäre Reaction etwas Salzsäure

und Phosphortrichlorid. — Wie Aethylisocyanurat so läfst sich *Methylisocyanurat* bei gewöhnlichem Druck unverändert mit Phosphorpentachlorid erhitzen; im Rohr 8 Stunden auf 200⁰ erhitzt entsteht Salzsäure, Phosphortrichlorid und *Trichlormethylisocyanurat* $(O=C=NCH_2Cl)_3$ vom Schmelzpunkt 164⁰. Dasselbe wird, durch Destillation vom Phosphortrichlorid getrennt, als eine über 300⁰ destillirende, glasartig erstarrende Masse erhalten; dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger in Chloroform oder gar Aether, sie krystallisirt am besten aus Benzol in grofsen farblosen Prismen. Es verhält sich demnach die Cyanursäure gegen Phosphorpentachlorid wie die normalen Cyanursäureäther, dieselben liefern Cyanurchlorid, während die Isoäther das abweichende Verhalten zeigen; welches Ergebnifs die einfachste Deutung in der Auffassung der Cyanursäure als Hydroxylverbindung findet.

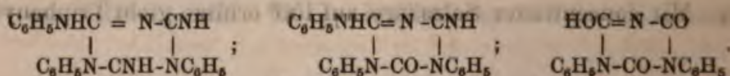
Nach A. W. Hofmann (1) wird *normales Triphenylmelamin* $(CN)_3(NHC_6H_5)_3$ dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen des *Sulfocyanursäuremethyläthers* mit Anilin auf 250 bis 300⁰ und Krystallisation des Products aus mit Salzsäure versetztem Alkohol; oder bequemer durch Einwirkung von Anilin auf *Cyanurchlorid*, Behandeln des Reactionsproducts mit verdünnter Salzsäure und Krystallisation aus siedendem Alkohol. Das nicht basische Triphenylmelamin krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 228⁰; durch Salzsäure wird es bei 150⁰ in Anilin und Cyanursäure gespalten. — *Cyanurchlorid* reagirt mit *Diphenylamin* unter Bildung des *Hexaphenylmelamins* $(CN)_3(N(C_6H_5)_2)_3$, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn unlöslich ist, aus siedendem Nitrobenzol in rhombischen über 300⁰ schmelzenden Tafeln krystallisirt. Es verbindet sich nicht mit Säuren und wird mit Salzsäure auf 200⁰ erhitzt, in Diphenylamin und Cyanursäure gespalten. — *Phenylcyanamid* wird am leichtesten durch Entschweflung des Monophenylsulfoharnstoffs in alkalischer Lösung dargestellt und zwar mit Bleiacetat; 15 g Sulfoharnstoff, 25 g Kalihydrat, 50 g Bleiacetat

(1) Ber. 1885, 3217.

und $^{1}/_{4}$ Liter Wasser werden 10 Minuten bis $^{1}/_{4}$ Stunde im Wasserbad erwärmt. Man fällt das Amid durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure und krystallisirt aus Wasser um. Das Phenylcyanamid krystallisirt mit Wasser (1), entsprechend der Formel $2\,C_7H_6N_2 . H_2O$ und schmilzt bei 47°, die wasserfreie Verbindung schmilzt bei niedrigerer Temperatur. Längere Zeit in Berührung mit Essigsäure nimmt es Wasser auf und bildet Phenylharnstoff, welcher weiter in Diphenylharnstoff übergeht. Wenn Phenylcyanamid längere Zeit aufbewahrt worden ist, wird es theilweise unlöslich in Alkalien (siehe unten). In Salzsäure gelöst liefert es mit Platinchlorid in concentrirter Lösung ein *Platinsalz* $2(CN{-}NHC_6H_5 . 2HCl) . PtCl_4$, während Feuerlein (1) ein normal zusammengesetztes Salz erhielt. Das *Silbersalz* $CN . NAgC_6H_5$ wird als krystallinischer Niederschlag aus alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung des Amids gefällt. — Durch einstündiges Erhitzen des *Phenylcyanamids* im Wasserbad wird dasselbe polymerisirt und das entstehende *Triphenylisomelamin* $(C{=}NC_6H_5)_3(NH)_3$ (2) durch Krystallisation aus Alkohol von einem amorphen Körper getrennt. Das so erhaltene, dicke Krystallnadeln bildende Triphenylisomelamin schmilzt bei 185°, wie auch die neuerdings aus Bromcyan und Anilin dargestellte Verbindung; es ist in Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich; längere Zeit mit Wasser gekocht liefert es dieselbe in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche aus Phenylcyanamid beim Aufbewahren entsteht. Eine frisch bereitete Lösung des Isomelamins in Salzsäure giebt mit Platinchlorid das *Platinsalz* $C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . PtCl_4$. Das *Goldsalz* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. — Löst man das Triphenylisomelamin in der Kälte mit verdünnter Salzsäure, so entsteht eine nicht rein erhaltene Verbindung $(C{=}NC_6H_5)_3(NH)_2O$. Kochen mit Salzsäure liefert die durch Alkalien fällbare Verbindung $(C{=}NC_6H_5)_3(NH)O_2$, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 272° krystallisirt. Mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt giebt Triphenyl-

(1) JB. f. 1879, 344. — (2) JB. f. 1870, 790.

isomelamin das *Triphenylisocyanurat* $(C{=}NC_6H_5)_3O_3$ vom Schmelzpunkt 275° in weifsen Nadeln; denselben Schmelzpunkt hat die neuerdings durch Polymerisation des Phenylcyanats dargestellte Verbindung. — Er erhielt ferner ein *asymmetrisches Triphenylmelamin* $C_{21}H_{18}N_6$ auf folgende Weise. Man kocht eine 95 procentige alkoholische Lösung des Monophenylsulfoharnstoffs längere Zeit mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd und behandelt nach dem Abdestilliren des Alkohols den harzigen Rückstand mit kaltem Alkohol. Die in diesem schwer lösliche neue Verbindung wird in Chloroform gelöst und durch Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 217° ausgeschieden; sie ist in Wasser unlöslich, in Aether schwer löslich. Das *Platinsalz* $C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . PtCl_4 . H_2O$ bildet warzenförmige sehr wenig lösliche Krystalle, deren Krystallwasser erst bei 130° entweicht. Das *Goldsalz* $C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . 2AuCl_3$ bildet aus Alkohol krystallisirt sternförmig gruppirte Nadeln. Durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Erhitzen im Rohr auf 100° entsteht aus dem asymmetrischen Triphenylmelamin die Verbindung $C_{21}H_{17}N_5O$ vom Schmelzpunkt 265°. Das *Goldsalz* derselben $C_{21}H_{17}N_5O . HCl . AuCl$ krystallisirt in Blättchen. *Diphenylirte Orthoisocyanursäure* $C_{15}H_{11}N_3O_3$ entsteht aus jenem Triphenylmelamin, wenn es, oder das vorerwähnte Zwischenproduct, mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt wird; dieselbe ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 261°. Das Natriumsalz der Säure giebt mit Silbernitrat eine Fällung des krystallinischen *Silbersalzes* $C_{15}H_{10}AgN_3O_3$; aus ammoniakalischer Lösung der Säure wird durch Silbernitrat ein Argentammoniumsalz gefällt. — Mit Salzsäure auf 280° erhitzt zerfällt die Säure in Anilin, Ammoniak und Kohlensäure. Die *Constitution* des asymmetrischen Triphenylmelamins, der Base $C_{21}H_{17}N_5O$ und der neuen Säure $C_{15}H_{11}N_3O_3$ wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



R. Engel (1) findet, dafs das *Guanidinsulfocyanat* (2) nicht zerfliefslich, aber sehr leicht löslich in Wasser ist; 100 Theile Wasser lösen bei 0° 73 Theile, bei 15° dagegen 134,9 Theile des Salzes; bei 100° ist die Löslichkeit unbegrenzt, da der Siedepunkt der Lösung höher liegt als der Schmelzpunkt (120°) des Salzes. Das Salz fühlt sich fettig an. Seine Auflösung in Wasser ist mit bedeutender Wärmeabsorption verbunden, die Temperatur von 30° warmem Wasser wird auf 4°, von 15,5° auf 3° erniedrigt, wenn es sich mit Guanidinsulfocyanat sättigt.

E. Duvillier (3) setzte Seine Versuche (4) über *Kreatininderivate* fort. Läfst man *Cyanamid* (1 Mol.) in ammoniakalischer Lösung mit *α-Aethylamidopropionsäure* (1 Mol.) (5) einen Monat stehen, so scheidet sich *Dicyandiamid* aus. Die concentrirte Mutterlauge gab das von unveränderter Säure durch Krystallisation aus Wasser getrennte *α-Aethylamidopropionocyamidin* $C_6H_{11}N_3O = [-C(NH)-N(C_2H_5)-CH(CH_3)-CO-]=NH$ in prismatischen Krystallen. Es löst sich in Alkohol und viel leichter in Wasser, aus seiner alkoholischen Lösung scheidet es sich in rhombischen Tafeln ab.

P. Keller (6) hat die Untersuchung des *Kyanmethins* (7) aufgenommen. Die Darstellung desselben aus *Acetonitril* und diejenige dieses Körpers ist ausführlich mitgetheilt. *Bromkyanmethin* wird gewonnen, wie es v. Meyer (7) beschrieb; beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dasselbe unter Bildung von Bromammonium. Mit Natriumalkoholat im Rohr auf 150 bis 160° erhitzt, entsteht Ammoniak und ein bei 136° schmelzender Körper, der in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich ist. — Salpetrigsäure wirkt auf in Eisessig gelöstes Bromkyanmethin unter Abspaltung von Stickstoff und Ausscheidung weifser Nadeln, welche *das Nitrat der Bromoxybase des Kyanmethins* $C_6H_7BrN_2O . HNO_3$ sind; dasselbe schmilzt bei 156°. Mit Kalilauge zersetzt liefert dasselbe federartige Krystalle; mit

(1) Bull. soc. chim. [2] **44**, 424. — (2) JB. f. 1874, 817. — (3) Compt. rend. **100**, 916. — (4) JB. f. 1883, 485; f. 1884, 1104. — (5) JB. f. 1884, 1104. — (6) J. pr. Chem. [2] **31**, 363. — (7) JB. f. 1883, 490.

Silbernitrat und wenig Ammoniak entsteht aus ihm das leicht zersetzliche *Silbersalz* der *Bromoxybase* $C_6H_6BrAgN_2O_3$; Zink führt die Bromoxybase in essigsaurer Lösung in eine amorphe, in Alkohol und Benzol unlösliche Verbindung und in lösliche Nadeln über. — Chlor wirkt auf in Chloroform gelöstes *Kyanmethin* unter Salzsäureentwicklung und es entsteht das aus absolutem Alkohol krystallisirbare, sehr unbeständige *Dichlorid* des *Monochlorkyanmethins* $C_6H_8ClN_3 . Cl_2$; im Exsiccator giebt dieses Chlor ab, aus Wasser umkrystallisirt liefert es das *Chlorhydrat des Monochlorkyanmethins.* Ammoniak fällt aus ihm *Monochlorkyanmethin* $C_6H_8ClN_3$, das bei 159° schmilzt und identisch mit dem von Baeyer (1) beschriebenen ist. — *Chlorkyanmethindichlorid* giebt mit Salpetrigsäure in Eisessig das sehr unbeständige *Nitrat der Chloroxybase des Kyanmethins* $C_6H_7ClN_2O . HNO_3$; es schmilzt bei 153°. Durch Wasser wird dasselbe zersetzt, es entsteht eine gelbe, klebrige Masse, die sich in verdünntem heifsem Alkohol und in Ammoniak leicht löst. Die alkoholische Lösung dieser Producte scheidet schöne Krystallnadeln aus, deren wässerige Lösung mit Cyankupfer ein gelbes Kupfersalz liefert. — *Kyanmethin* giebt in Benzol gelöst mit *Phenylcyanat Carbanilidokyanmethin* $C_6H_5-NHCONH(C_6H_7N_2)$, das bei 225° schmilzt und wenig löslich in heifsem Benzol, Alkohol und Chloroform ist. In salzsaurer Lösung giebt dieses mit Brom versetzt ein Dibromderivat $C_{13}H_{12}N_4Br_2O$, welches durch Behandeln mit Schwefligsäure und Krystallisation aus Alkohol gereinigt bei 238° schmilzt. Carbanilidokyanmethin spaltet sich mit Salzsäure erhitzt in Anilin, Kohlensäure und Kyanmethin. — Mit *Bromkyanmethin* liefert *Phenylcyanat* in obiger Weise *Carbanilidobromkyanmethin* $C_6H_5NHCONH(C_6H_6BrN_2)$, bei 190° schmelzend, in Alkohol schwer löslich; dasselbe liefert mit Brom behandelt eine bei 257° schmelzende Verbindung. Aus Kyanmethin und *Chlorameisensäureäther* entstehen in heifsem Alkohol schwer lösliche Krystalle. Die Einwirkung von Chloroform auf Kyanmethin in alkoholischer Kalilauge wurde resultatlos

(1) JB. f. 1871, 697.

versucht. Zinkmethyl reagirt auf Kyanmethin im Rohr bei 130° unter Bildung rhombischer, bei 120° schmelzender Krystalle. — Die Ausbeute an Kyanmethin bei dessen Darstellung hängt vom Druck ab, sie ist am günstigsten bei einem Druck von 950 bis 1000 mm Quecksilber, bei höherem Druck wirkt das Natrium nicht polymerisirend, sondern substituirend. — Das verschiedene Verhalten des Kyanmethins und Kyanäthins führt zu dem Schlufs, dafs diese verschiedene Constitution besitzen, obwohl sie auf ganz analoge Weise entstehen.

C. Riefs und E. v. Meyer (1) erhielten durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von 2 Mol. *Cyanäthyl* und 1 Mol. *Cyanmethyl* das Kyanmethäthin. Auf zehn Theile des Gemisches der Nitrile wurde ein Theil Natrium angewendet und wie bei Darstellung des Kyanäthins (2) verfahren. Nach Abdestilliren der überschüssigen Nitrile wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Alkohol fractionirt krystallisirt. Die ersten Krystallisationen bestehen auf Kyanäthin, die späteren aus obiger Base, welche aus Benzol in Blättchen krystallisirt. Dieses *Kyanmethäthin* $C_8H_{13}N_3$ schmilzt bei 165 bis 166°, ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol und Aether; 37 Theile Wasser lösen bei 20° 1 Theil der Base, die Lösung reagirt stark alkalisch; mit Wasserdampf ist die Base flüchtig. Das *Golddoppelsalz* $C_8H_{13}N_3 . HCl . AuCl_3$ krystallisirt in gelben rectangulären Blättchen, das leicht lösliche *Platindoppelsalz* $(C_8H_{13}N_3HCl)_2 . PtCl_4$ in Nadelaggregaten. Aus der mit Silbernitrat versetzten salpetersauren Lösung der Base fällt beim Neutralisiren mit Ammoniak die bald krystallinisch werdende *Silberverbindung* $(C_8H_{13}N_3)_2 . AgNO_3$ flockig aus. Brom giebt beim Erwärmen der bromwasserstoffsauren Lösung der Base vorübergehend ein öliges Product (ein Polybromid ?) und aus der farblosen Lösung fällen Alkalien *Monobromkyanmethäthin* $C_8H_{12}BrN_3$ in kleinen weifsen, bei 155° schmelzenden Prismen; dieses wird von Alkohol, Aether und Benzol leicht gelöst, seine wässerige Lösung reagirt alkalisch, es besitzt den auch bei Bromkyanmethin und -äthin

(1) J. pr. Chem. [2] **31**, 112. — (2) JB. f. 1880, 398.

beobachteten eigenthümlichen Geruch. — Durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure entsteht aus *Kyanmethäthin* eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 150° schmelzende Verbindung, welche in Nadelaggregaten krystallisirt; ihre wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat und Ammoniak eine amorphe Fällung. Vermuthlich liegt in ihr eine nach der Gleichung $C_8H_{13}N_3 + H_2O = C_8H_{11}N_2(OH)NH_3$ entstandene *Oxybase* vor.

Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe.

G. Vulpius (1) bespricht die Darstellungsmethoden und Eigenschaften des *Urethans*.

H. Hager (2) untersuchte Urethanderivate des *Diphenylamins*. *Diphenylaminurethan*, schon von Merz und Weith (3) dargestellt, wird am besten gewonnen durch zweistündiges Erhitzen von *Diphenylamin* (2 Mol.) und *Chlorameisensäureäther* (1 Mol.) auf dem Wasserbad am Rückflufskühler. Man zieht das Urethan durch Benzol aus und krystallisirt sodann aus Amylalkohol um. Das Urethan schmilzt bei 72° C. und siedet unzersetzt über 360°. Trägt man Diphenylaminurethan unter Kühlung in Salpetersäure (spec. Gewicht 1,440) ein und giefst die Lösung in viel Wasser, so erhält man ein Gemenge von Ortho- und Paradinitrodiphenylaminurethan, das man durch Benzol trennt, in welchem die Paraverbindung schwerer löslich ist. Durch Krystallisation aus Alkohol wird dieselbe rein erhalten. — Bei niederer Temperatur scheint mehr Orthoverbindung zu entstehen; Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,435 gab kein krystallisirbares Product. — *o-Dinitrodiphenylaminurethan* ist eine braune syrupartige Masse, welche durch Alkali unter Bildung von *o-Dinitrodiphenylamin* zersetzt wird; beim Erhitzen zersetzt sich

(1) Arch. Pharm. [3] **23**, 796. — (2) Ber. 1885, 2573. — (3) JB. f. 1873, 704.

das erstere gleichfalls und es entsteht in geringer Menge eine bei 141 bis 143° C. siedende Verbindung der Formel $C_8H_{10}O$. Die Zersetzung ist vielleicht durch die Gleichung $(C_6H_4NO_2)_2N-COOC_2H_5 = C_8H_{10}O + C_6H_3(NO_2)_2N=CO$ (Dinitrophenylcyanat) auszudrücken. Die Verbindung $C_8H_{10}O$ ist in Wasser unlöslich, sie ist leichter als Wasser. Bromwasser wird beim Schütteln durch sie sofort entfärbt, es entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, dieselbe destillirt gegen 150° unter Zersetzung und das Destillat liefert mit Salpetersäure ein farbloses, bei 173° zusammensinterndes, bei 181 bis 182° schmelzendes Nitroproduct. — *p-Dinitrodiphenylaminurethan* $(C_6H_4NO_2)_2NCOOC_2H_5$ ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, aus welchem es in gelben Nadeln bei 133 bis 134° schmelzend krystallisirt. Durch alkoholisches Alkali wird es zerlegt und *p-Dinitrodiphenylamin* gebildet, welches durch Zinn und Salzsäure leicht zu *p-Diamidodiphenylamin* mit dem Schmelzpunkt 158° reducirt wird. Die Salzlösungen dieser Base färben einen Fichtenspahn intensiv roth. — *p-Diamidodiphenylaminurethan* $(C_6H_4NH_2)_2NCOOC_2H_5 . H_2O$ wird aus dem Dinitroproduct durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure gebildet. Aus Wasser umkrystallisirt bildet dasselbe violette Nadeln, die bei 101° unter Zersetzung schmelzen. *Dibenzoyl-p-diamidodiphenylaminurethan*, $[C_6H_4NH(COC_6H_5)]_2NCO_2C_2H_5$ durch Einwirkung von Benzoylchlorid dargestellt, ist leicht löslich in Essigsäure, schwerer in Alkohol und bildet eine bei 235° schmelzende amorphe Masse; neben derselben entsteht eine basische, in fleischrothen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 210°. Die Dibenzoylverbindung ist nicht identisch mit einer früher (1) als Dibenzoyl-p-diamidodiphenylaminurethan aufgefaſsten Verbindung. Brom liefert mit Diphenylaminurethan in Essigsäure oder Amylalkohol *Hexabromdiphenylaminurethan*, $(C_6H_2Br_3)_2NCOOC_2H_5$, in letzterem Lösungsmittel schon in der Kälte. Aus Essigsäure umkrystallisirt bildet es grünlichbraune Nadeln, die bei 184° schmelzen; dieselben sind in Alkohol fast unlöslich. Durch Eintragen in Salpeter-

(1) Vgl. JB. f. 1884, 689.

säure vom spec. Gewicht 1,47 und Erwärmen entsteht ein gegen 245° schmelzender, aus Essigsäure in gelbbraunen Nadeln krystallisirender Körper.

H. Eckenroth (1) hat gefunden, dafs man durch Erhitzen von *Diphenylcarbonat* mit Anilin, resp. o- und p-Toluidin oder Naphtylamin im molekularen Verhältnifs, im geschlossenen Rohr bei 150 bis 180° *Diphenylharnstoff, o-* und *p-Ditolylharnstoff* und *Dinaphtylharnstoff* leicht in reinem Zustand erhält. — Erhitzt man gleiche Moleküle *Carbanilid* und *Diphenylharnstoff* zum Schmelzen, so findet eine lebhafte Reaction statt und es destillirt Phenylcyanat, welches sich beim Stehen mit gleichzeitig gebildetem Phenol zu *Phenylcarbaminsäure-Phenyläther* vereinigt, $CO(OC_6H_5)_2 + CO(NHC_6H_5)_2 = 2\,CONC_6H_5 + 2\,C_6H_5OH$; $CONC_6H_5 + C_6H_5OH = CO(NHC_6H_5, OC_6H_5)$. Entsprechende Versuche mit o- und p-Ditolylharnstoff und p-Ditolylthioharnstoff gaben ein analoges Resultat, indessen findet die Vereinigung der Cyanate mit Phenolen scheinbar schwieriger statt. — Leitet man nach Demselben *Phosgengas* unter Kühlung in *Aldehyd*, so wird dasselbe absorbirt und durch Destillation erhält man *Aethylidenchlorid;* ebenso verhält sich *Paraldehyd.*

M. v. Stojentin (2) hat die Untersuchung betreffend die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Harnstoff- und Guanidinderivate (3) fortgesetzt. Die aus *Diphenylthioharnstoff* und *Aethoxalylchlorid* erhaltene Verbindung $C_{26}H_{17}N_3S_2O$ ist *Thiocarbanilidothiooxanilid* $C_6H_5NHCSN(C_6H_5)$-CO-$CSNHC_6H_5$; es bildet haarfeine gelbe, in heifsem Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Nädelchen; dasselbe entsteht nach der Gleichung $2\,CS(NHC_6H_5)_2 + CO_2C_2H_5COCl = C_{21}H_{17}N_3S_2O + CO_2 + C_2H_5Cl + C_6H_5NH_2$; es zersetzt sich von selbst unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Alkalien lösen es beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung, längere Berührung damit führen zu vollkommener Zersetzung, ebenso die Einwirkung von Jodwasserstoff bei 200°. — Rauchende Salpetersäure löst das

(1) Ber. 1885, 516. — (2) J. pr. Chem. [2] 32, 1. — (3) JB. f. 1884, 507.

Thiocarbanilidothiooxanilid; Wasser fällt sodann eine in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff nicht, in Essig und Wasser, am besten in kochendem Alkohol lösliche *Nitroverbindung* $C_{15}H_8N_4SO_5$, welche von Alkalien leicht gelöst wird; dabei tritt Geruch nach Bittermandelöl auf und es krystallisirt Paranitranilin aus. Die Mutterlauge des letzteren giebt mit Alkohol versetzt ein weifses flockiges Pulver. — Die aus Thiocarbanilidothiooxanilid mit Silbernitrat entstehende *Diphenylparabansäure* löst sich in erwärmter rauchender Salpetersäure, aus welcher Lösung Wasser die in allen versuchten Lösungsmitteln unlösliche *Dinitrodiphenylparabansäure* $C_{15}H_8N_4O_7$ fällt. — Bei Gegenwart von Anilin führt die Einwirkung von Silbernitrat die Bildung von *Oxalyltriphenylguanidin* (1) [$-CON(C_6H_5)-C(NC_6H_5)-N(C_6H_5)CO-$] herbei, deren Entstehung auf den Ersatz eines Schwefelatoms durch C_6H_5N, nachfolgende Abspaltung von Anilin und Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff beruhen soll. — In alkoholischem Ammoniak löst sich Thiocarbanilidothiooxanilid unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Entfärbung; aus der Lösung krystallisiren weifse, bei 220° schmelzende Nadeln, $C_{14}H_{18}N_4O_3$; dieselben sind in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Wasser schwerer löslich. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung werden perlmutterglänzende Blättchen gewonnen, welche bei 130° schmelzen. — Die Verbindung $C_{14}H_{18}N_4O_3$ giebt mit erwärmter rother rauchender Salpetersäure eine bei 235° schmelzende Verbindung $C_{13}H_{14}N_5O_6$, welche in Alkohol, Wasser und Aether schwer löslich ist. Alkalien zersetzen dieselbe unter Bildung von Ammoniak und Nitranilin. — Das durch die Einwirkung von *Aethoxalylchlorid* auf *Monophenylthioharnstoff* in Benzollösung in der Wärme entstehende Reactionsproduct wurde mit Alkohol gekocht; aus demselben krystallisirt zuerst unveränderter Phenylthioharnstoff, dann *Oxalyldiphenyldithiobiuret* $NH[CSN(C_6H_5)]_2C_2O_2$, welches letztere bei 215° schmilzt. Durch Natronlauge wird dieses unter Bildung von Oxalsäure zersetzt; salpetersaures Silber giebt eine in Nadeln krystallisirende schwefelhaltige Verbindung. — *Mono-*

(1) JB. f. 1870, 758.

phenylharnstoff und *Aethoxalylchlorid* reagiren in der Wärme unter Bildung von Chloräthyl und Kohlenoxyd; aus der entstandenen Flüssigkeit krystallisiren zuerst Nadeln, *Phenylcarboxäthylharnstoff* oder *Phenylallophansäureäther*, dann dünne Blättchen von *Monophenylparabansäure*. Der *Phenylallophansäureäther* $C_6H_5NHCONHCOOC_2H_5$, aus Alkohol krystallisirt, schmilzt bei 120°. *Monophenylparabansäure* $C_9H_6N_2O_3$ ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 208°. — *Diphenylharnstoff* giebt in Benzol mit *Aethoxalylchlorid* erwärmt *Diphenylparabansäure*. — Die aus *Aethoxalylchlorid* und *Triphenylguanidin* schon in der Kälte entstehende, am besten auch in Benzollösung darzustellende Verbindung $C_{20}H_{16}N_3OCl$ wird als Chlorhydrat des *Carbonyltriphenylguanidins* $C_6H_5N{=}C{=}[-N(C_6H_5)-CO-(C_6H_5)N-]\,.\,HCl$ angesprochen; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche sich von selbst unter Auftreten eines aromatischen Geruchs zersetzen. Die dem Chlorhydrat zu Grund liegende Base glaubten Michler und Keller (1) erhalten zu haben, jedoch wird das Chlor aus dem Chlorhydrat durch Kalilauge nur unter vollständiger Zerlegung der Verbindung entfernt. Mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung entstehen aus demselben weifse Nadeln und octaëdrische Krystalle, welche mechanisch und durch Aether getrennt wurden. Die letzteren sind *Carbonyltriphenylguanidinnitrat* $C_{20}H_{16}N_4O_4$, das bei 185° schmilzt und sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser löst; mit Salzsäure auf 160° erhitzt entstehen aus demselben lange Nadeln. Die von dem Nitrat getrennten Nadeln haben die Zusammensetzung $(C_{15}H_{12}N_2O_2)_2\,.\,H_2O$, sind leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Alkalien und verdünnte Säuren wirken nicht auf dieselben ein. Eine mit dieser identische Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_2\,.\,{}^1/_2\,H_2O$ scheint auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Carbonyltriphenylguanidinchlorhydrat zu entstehen.

M. Seidel (2) hat die Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *Phenyl-* und *Diphenylsulfoharnstoff* untersucht. Di-

(1) JB. f. 1881, 336. — (2) J. pr. Chem. [2] 32, 261.

phenylsulfoharnstoff reagirt mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther auf dem Wasserbad erwärmt unter Bildung von Salzsäure, Kohlensäure, Chloräthyl und *Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff* oder *Thiodiphenylallophansäureäther* $C_6H_5NHCSN(C_6H_5)COOC_2H_5$, welcher aus Alkohol in weifsen, bei 95° schmelzenden Prismen krystallisirt. Dieser Allophansäureäther giebt mit Platinchlorid eine gelbe und mit *Silber*nitrat eine weifse Fällung $C_{15}H_{16}N_2SO_2 . AgNO_3$. Alkalien regeneriren aus demselben Diphenylsulfoharnstoff; Ammoniak liefert beim Erhitzen Phenylsulfoharnstoff, Anilin giebt Diphenylsulfoharnstoff. Mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberoxyd entsteht die *Quecksilberoxydverbindung* des *Carboxäthyldiphenylharnstoffs* in bei 129° schmelzenden Prismen von der Zusammensetzung $[C_6H_5NHCON(C_6H_5)COOC_2H_5]_2 . HgO$. Mit Bleioxyd und Ammoniak bildet sich eine analoge Verbindung, in feinen Prismen krystallisirend. Die Quecksilberoxydverbindung giebt in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff zurück. Salzsäuregas wirkt auf geschmolzenen Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff unter Abspaltung von Kohlensäure und Chloräthyl sowie Bildung von *Diphenylsulfoharnstoff*, welcher weiter in Anilin und Senföl zerfällt. — Versuche, vermittelst Acetylchlorid einen Säurerest in den Carboxäthyldiphenylsulfoharnstoff einzuführen, waren erfolglos. — Wie auf Diphenylsulfoharnstoff wirkt Chlorkohlensäureäther auf Phenylsulfoharnstoff, es entsteht *Carboxäthylphenylsulfoharnstoff* $C_6H_5NHCSNHCOOC_2H_5$ als ölige, schwer krystallisirende Masse, welcher nicht gereinigt werden konnte, weil er durch absoluten Alkohol oder Benzol zerlegt wird, unter Rückbildung von Phenylsulfoharnstoff. — Dem Carboxäthylphenylsulfoharnstoff wird die Constitution $C_6H_5NHCSNHCOOC_2H_5$ zugeschrieben, weil angenommen wird, dafs der Chlorkohlensäureäther in die Amidogruppe eingegriffen habe, da nach Miquel (1) auch die Säureradicale Acetyl und Benzoyl in die Amidgruppe des Phenylsulfoharnstoffs eintreten. — Acetylchlorid wirkt auf Carboxäthylphenylsulfoharn-

(1) JB. f. 1876, 759; f. 1877, 351.

stoff in der Wärme unter Bildung von *Acetylphenylsulfoharnstoff*. — *Allophansäureäther* giebt mit Acetylchlorid im Rohr auf 80 bis 100° erwärmt *Acetylallophansäureäther* $CO(NHCO_2C_2H_5)NHCOCH_3$, welcher aus Alkohol in verfilzten seideglänzenden, bei 107° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Acetylphenylsulfoharnstoff* liefert mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther im Wasserbad erwärmt den in monoklinen Tafeln aus Alkohol krystallisirenden *Isocarboxäthylphenylsulfoharnstoff* $CS(NH_2)N(COOC_2H_5)C_6H_5$, welcher bei 127° schmilzt; neben demselben entsteht Acetylchlorid. — Ammoniak wirkt auf den Isocarboxäthylphenylsulfoharnstoff bei 80 bis 100° unter Rückbildung von Phenylsulfoharnstoff ein.

Nach R. Hefelmann (1) bildet sich das *Hydrocyancarbodiphenylimid* (2) auch, wenn *Sulfocarbanilid* bei Gegenwart von Ammoniak mit Quecksilbercyanid behandelt wird. Dasselbe vereinigt sich nicht mit Schwefelwasserstoff und liefert mit Salpetrigsäure kein Nitrosoderivat. Mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid liefert es das bei 119 bis 120° schmelzende *Acetylderivat* $CN-C\equiv[N(COCH_3)C_6H_5, NC_6H_5]$, mit Benzoylchlorid das analoge, bei 159° schmelzende *Benzoylderivat*. Eine Lösung des Hydrocyanimids in Eisessig giebt mit Brom in der Kälte versetzt *Hydrocyancarbodibromdiphenylimid* $CN-C\equiv(NHC_6H_4Br, NC_6H_4Br)$ in gelblichweifsen feinen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. — *Di-p-tolylthioharnstoff*, mittelst Cyanquecksilber entschwefelt, liefert weifsgrünliche, bei 124° schmelzende Krystalle des *Hydrocyancarbodi-p-tolylimids* $CN-C\equiv(NHC_7H_7, NC_7H_7)$, dessen Monacetylderivat bei 99 bis 100° schmilzt. Ebenso entsteht aus *Di-o-tolylthioharnstoff* das dimorphe *Hydrocyancarbodi-o-tolylimid*, das bei 105,6° schmilzt, sowie dessen *Acetylderivat*, vom Schmelzpunkt 131°. — Aus *α-Dinaphtylthioharnstoff* wurde mit Cyanquecksilber das Hydrocyanimid nicht rein gewonnen; *β-Dinaphtylthioharnstoff* liefert damit das bei 166° schmelzende *Hydrocyancarbo-β-dinaphtylimid* $CN-C\equiv(NHC_{10}H_7, NC_{10}H_7)$, dessen *Acetylderivat* bei 141°, dessen *Benzoylderivat* bei 187 bis 188° schmilzt. — *Dispeudocumidylthioharnstoff* giebt

(1) Chem. Centr. 1885, 884 (Ausz.). — (2) JB. f. 1880, 418.

mit Cyanquecksilber ein *Hydrocyanimid*; die Entschweflung ist indessen auch nach wochenlangem Sieden der alkoholischen Lösungen nicht vollständig; jenes zeigt schwefelgelbe Nadeln, zwischen 130 und 140° schmelzend, sein *Acetylderivat* bildet bei 131 bis 132° schmelzende gelbe Prismen. — Thioharnstoffe, welche eine aromatische neben einer aliphatischen Gruppe enthalten, geben mit Cyanquecksilber behandelt kein Hydrocyanimid, sondern gewöhnliche Harnstoffe; so entsteht aus Allylphenylthioharnstoff und Piperidylphenylthioharnstoff Allylphenylharnstoff und Piperidylphenylharnstoff, aus Phenylthioharnstoff der Phenylharnstoff. Thioharnstoffe der aliphatischen Reihe werden nicht vollständig durch Cyanquecksilber entschwefelt.

Nach A. Verneuil (1) entsteht durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Salzsäure auf *Selenharnstoff* (2) das *Chlorhydrat des Oxytriselenharnstoffs* $C_3N_6H_{12}Se_3O \cdot 2HCl = 3CSe(NH_2)_2 + 2HCl + O$, welches durch weitere Oxydation an der Luft übergeht in die Verbindung $(CN_2H_4Se)_2Cl_2$; diese wird aufgefaſst als ein Vereinigungsproduct von $CN_2H_2(HCl)_2Se$ *(Dichlorhydroselenharnstoff)* mit Selenharnstoff, $= CSe(NHHCl)_2 \cdot CSe(NH_2)_2$, da sie durch Basen entsprechend der Gleichung $(CN_2H_4Se)_2Cl_2 + Ba(OH)_2 = Se + CN{-}NH_2 + CN_2H_4Se + 2H_2O + BaCl_2$ zerlegt wird; sie vereinigt sich mit Selenharnstoff zu dem Chlorhydrat des Oxytriselenharnstoffs, welchem deshalb die Constitution $2CSe(NH_2)_2 \cdot CN_2H_2(HCl)_2Se \cdot H_2O$ zugeschrieben wird. Man gewinnt das Chlorhydrat des Oxytriselenharnstoffs, indem man 5 g Selenharnstoff in dem 15fachen Gewicht kalten, mit einem Tropfen Salzsäure versetzten Wasser löst, 10 ccm Salzsäure hinzufügt und unter Luftzutritt filtrirt; die sich gelbfärbende Lösung scheidet das Chlorhydrat aus. Auf analoge Weise entsteht das *Bromhydrat* und das *Sulfat* $CSeN_2H_2(H_2SO_4) \cdot 2CSe(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, welches dem Chlorhydrat ähnlich ist. Innerhalb ihrer Mutterlauge verwandeln sich diese Salze durch weitere Oxydation in die Verbindungen $CN_2H_2(HCl)_2Se \cdot CSe(NH_2)_2$;

(1) Compt. rend. **100**, 1296; Bull. soc. chim. [2] **43**, 58, 583. — (2) JB. f. 1884, 508.

$CN_2H_2(HBr)_2Se . CSe(NH_2)_2$ und $CN_2H_2(H_2SO_4)Se . CSe(NH_2)_2 . H_2O$, welche in gelben oder weifsen Krystallen erhalten werden. Chlor und Brom liefern in alkoholischer oder wässeriger Lösung des Selenharnstoffs dieselben Verbindungen (1). — Mit Jod und Jodwasserstoffsäure liefs sich nur das weitere Oxydationsproduct $CN_2H_2(HJ)_2 . CSe(NH_2)_2$ in orangegelb gefärbten Krystallen erhalten.

O. Billeter und A. Steiner (2) haben die von R. Lüssy (3) als *Toluylensenföl* beschriebene Verbindung von neuem untersucht. Zur Darstellung des dazu nöthigen *Toluylendithioharnstoffs* wird das gelöste Gemisch von Rhodankalium und *m-Toluylendiaminsulfat* auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand noch mehrere Stunden erwärmt und sodann mit Wasser ausgekocht, welches den Harnstoff ungelöst läfst. Wird dagegen die gemischte Lösung im Vacuum nicht über 40° C. concentrirt, so bleibt *Toluylendiaminrhodanat* als Rückstand; dieses Salz ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, weshalb die von Lüssy beschriebenen gut ausgebildeten Krystalle desselben nicht erhalten werden konnten. Toluylendithioharnstoff wurde durch Krystallisation aus 70 procentiger Essigsäure oder mit concentrirter Salzsäure gereinigt; er bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 206°. Durch rauchende Salzsäure wird der Harnstoff auch bei 120° nur schwer zersetzt; das mit Wasserdampf flüchtige Einwirkungsproduct scheint m-Toluylendithiocarbimid zu sein, das von Lüssy beschriebene ölige Toluylensenföl wurde nicht erhalten. — Durch Verdunsten einer alkoholisch-ätherischen Lösung von *Phenylsenföl* und *m-Toluylendiamin* entsteht *m-Toluylendiphenylthioharnstoff*, welcher in Alkohol unlöslich ist und ein weifses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 163° (nach Lüssy 238°) darstellt. Concentrirte Salzsäure zersetzt diesen Thioharnstoff beim Kochen, unter Entstehung von Toluylendiamin und Phenylsenföl, Anilin und Toluylensenföl; Wasserdampf treibt zuerst Phenylsenföl, dann das bei 56° schmelzende *Toluylen-*

(1) Vgl. Claus, JB. f. 1875, 503. — (2) Ber. 1885, 3292. — (3) JB. f. 1875, 721.

senföl oder *m-Toluylendithiocarbimid* $C_7H_6(NCS)_2$ über. Dieses wird durch Krystallisation aus Alkohol in centimeterlangen Nadeln erhalten, deren Dampf den charakteristischen Senfölgeruch besitzt; es wird auch direct aus *Toluylendiamin* durch Einwirkung von *Thiocarbonylchlorid* gewonnen. Lüssy's Toluylensenföl war ein Gemisch von Phenylsenföl vielleicht mit der Toluylenverbindung.

Von R. Andreasch (1) liegt eine Abhandlung über die *Sulfhydantoïne* vor. — *Nitrososulfhydantoïn (Nitrosothiohydantoïn)* (2) und deren Spaltungsproduct, die *Nitrosothioglycolsäure* (2) sind Isonitrosoverbindungen, denn das erstere zerfällt mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 115 bis 120° erhitzt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin; dem Nitrososulfhydantoïn kommt die Formel NH=C–NH–CO–(S)C=NOH zu. — Der Zerfall der nunmehr so zu benennenden *Isonitrosothioglycolsäure* in Rhodanwasserstoff, Wasser und Kohlensäure entspricht dem der Oximidoëssigsäure (3) in Cyanwasserstoff, Wasser und Kohlensäure, sowie dem der Isonitrosomalonsäure (4) in dieselben Producte. — Behandelt man Nitrososulfhydantoïn (= *Isonitrososulfhydantoïn* oder *Isonitrosothiohydantoïn)* ohne zu erwärmen mit Zinn und Salzsäure, bis dasselbe gelöst ist, so entsteht Thioharnstoff und Glycocoll. Die vom Zinn durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung färbt sich an der Luft und beim Eindampfen gelb; der die Färbung bedingende Körper kann mit Aether ausgezogen und dann aus Wasser umkrystallisirt werden; getrocknet ist er ein zinnoberrothes Pulver, welches sich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe und saurer Reaction löst. Seine Lösungen in Alkali sind purpurroth gefärbt, mit Metallsalzen entstehen in neutraler Lösung gefärbte Niederschläge. Die Analyse der Verbindung gab 33,15 Proc. C; 3,18 Proc. H; 24,88 Proc. S; 19,10 Proc. N. — *Isonitrososulfhydantoïn* giebt mit concentrirter Jodwasser-

(1) Monatsh. Chem. 6, 821. — (2) JB. f. 1880, 430. — (3) JB. f. 1883, 1037. — (4) JB. f. 1883, 1054.

stoffsäure behandelt neben Glycocoll ebenfalls den gelbfärbenden Körper; Glycocoll entsteht auf gleiche Weise aus Isonitrosothioglycolsäure. — Durch Erwärmen von *β-Jodpropionsäure* mit 1 Mol. *Thioharnstoff* und wenig Wasser auf dem Wasserbad, Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und mehrstündiges Stehenlassen erhält man eine Ausscheidung der in Nadeln oder Prismen krystallisirenden *Imidocarbamin-β-thiomilchsäure* $C_4H_8N_2SO_2 . 2H_2O$, entstanden nach der Gleichung $CS(NH_2)_2 + JCH_2CH_2COOH = HJ + NH{=}C(NH_2)S{-}CH_2CH_2COOH$; dieselbe ist in heißem Wasser leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 175 bis 176° und verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Dieselbe giebt kein Isonitrosoderivat; mit Barythydrat gekocht zerfällt sie in Cyanamid, resp. *Dicyandiamid* und *β-Thiomilchsäure*. Die letztere wurde aus der sauren Lösung mit Aether ausgezogen und aus wässeriger Lösung, welche zunächst *Dithiomilchsäure* (1) abschied, durch Quecksilberchlorid als *Quecksilberthiomilchsäure* gefällt. — Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird Imidocarbaminthiomilchsäure oxydirt zu Harnstoff und *β-Sulfopropionsäure*. Die letztere wurde durch ihr in kaltem Wasser schwer lösliches, in Blättchen krystallisirendes *Baryumsalz* $C_3H_4BaSO_5 . 5H_2O$ isolirt, dieses verliert sein Krystallwasser bei 100°; ein g wasserfreies Salz löst sich bei 16° in 140,88 g Wasser, bei 100° in 11,79 g Wasser; ein g wasserhaltiges Salz löst sich bei 16° in 107,18 g Wasser, bei 100° in 8,75 g Wasser. Die aus dem Baryumsalz freigemachte *β-Sulfopropionsäure* wurde als nicht krystallisirender Syrup erhalten, ihr *Silbersalz* $C_3H_4Ag_2SO_5$ bildet kleine Blättchen. Auch durch Brom wird die Imidocarbaminthiomilchsäure zu Sulfopropionsäure oxydirt. — Durch Erwärmen äquivalenter Mengen *Chloressigsäure* und *Methylthioharnstoff* auf dem Wasserbad, bis eine Probe ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt, und Neutralisation mit Ammoniak erhält man das in Nadeln bis Prismen krystallisirende *Methylsulfhydantoïn* NH=C

(1) JB. f. 1883, 1048.

[–N(CH_3)–CO–CH_2–S–]; dieses ist in Alkohol und Aether löslich, durch Akalien wird es in *Thioglycolsäure* und *Methylcyanamid* gespalten. Die wässerige Lösung giebt mit Salpetrigsäure eine Ausscheidung des *Isonitrosomethylsulfhydantoïns* $C_4H_5N_3SO_2$, welches in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich ist, in Aether ist es wenig löslich; es bildet ein röthlichgelbes bis orangerothes Pulver, welches rasch erhitzt verpufft. In Alkalien löst es sich mit goldgelber Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt, mit Barythydrat gekocht liefert es isonitrosothioglycolsaures Baryum.

Harnsäure und Abkömmlinge.

J. Horbaczewski (1) machte über die schon früher (2) erwähnte Synthese der *Harnsäure* ausführliche Mittheilung. Zur Darstellung erhitzt man Glycocoll (0,1 bis 0,2 g) und Harnstoff (0,7 bis 3,0 g) über kleiner Flamme zum Schmelzen, so dafs reichlich Ammoniak entweicht; die zuerst klare farblose Schmelze wird allmählich gelb und trüb, und man erhitzt bis dieselbe entweder ganz fest wird, oder ein Niederschlag in reichlicher Menge entstanden ist. Die Schmelze giebt die Murexidreaction; 1 g Glycocoll lieferte 50 bis 150 mg rohe Harnsäure, deren Reindarstellung aus dem Reactionsproduct schon früher beschrieben ist. — Wie aus Glycocoll Harnsäure so entsteht aus *Sarkosin Methylharnsäure;* Darstellung und Reinigung dieser Säure wurden wie die der Harnsäure bewerkstelligt. Die entstehende Methylharnsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln oder rhombischen Blättchen; dieselbe ist leicht löslich in Alkalien und kochendem Wasser, in kaltem Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether ist sie sehr schwer löslich; sie giebt die

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **91**, 1040; Monatsh. Chem. **6**, 356. — (2) JB. f. 1882, 395.

Murexidreaction wie die gewöhnliche Harnsäure. Durch concentrirte Salzsäure wird die Methylharnsäure im geschlossenen Rohr bei 170° gelöst und die Hofmann'sche Isonitrilreaction läfst in dem Zersetzungsproduct eine primäre Base erkennen. Die vorliegende Methylharnsäure scheint mit der von Hill (1) aus harnsaurem Blei und Jodmethyl erhaltenen Methylharnsäure identisch zu sein.

Von R. Behrend wurde schon eine Mittheilung über die Einwirkung von *Harnstoff* auf *Acetessigäther* gemacht (2); jetzt liegt eine umfangreiche Arbeit über denselben Gegenstand vor (3). Die frühere Darstellungsmethode des primären Reactionsproducts ist verbessert; man übergiefst 10 g Harnstoff und 20 g Acetessigäther mit 40 ccm Alkohol und wenigen Tropfen Salzsäure und läfst mehrere Tage im geschlossenen Gefäfs stehen; durch Verdunsten über Schwefelsäure wird der Alkohol und durch Waschen mit Wasser dann der Harnstoff entfernt. So erhält man etwa 20 g *β-Uramidocrotonsäureäther* $C_7H_{12}O_3N_2 = NH_2CO-NH-(CH_3)C=CHCOOC_2H_5 = C_6H_{10}O_3 + CON_2H_4 - H_2O$; dieser bildet seideglänzende, bei 165 bis 166° schmelzende Nadeln; er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und krystallisirt leicht aus heifsem Alkohol. Salzsäure spaltet den Aether in Harnstoff und weiter zerfallenden Acetessigäther. Concentrirte Natronlauge löst den Aether beim Erwärmen, es entsteht das in feinen Nädelchen krystallisirende *Natriumsalz* $C_5H_7N_2O_3N_2=C_4H_7N_2O-COONa.H_2O$, welches über 100° ein Molekül Wasser verliert. Säuren, auch Kohlensäure, zersetzen das Natronsalz unter Entstehung von *Methyluracil* [-NH-CO-NH-C(CH$_3$)=CH-CO-], welches in kaltem Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich ist; es krystallisirt in bei 270 bis 280° unter Bräunung sich zersetzenden Nadeln. In Natronlauge löst sich Methyluracil unter Bildung des oben erwähnten Natronsalzes und ebenso entsteht das *Kaliumsalz* $C_5H_7N_2O_3K$. Das Natronsalz giebt mit Metallsalzen amorphe Fällungen der ent-

(1) JB. f. 1876, 769. — (2) JB. f. 1883, 1078. — (3) Ann. Chem. **229**, 1.

sprechenden Salze des Methyluracils, welche durch Wasser zersetzt werden; mit Silbernitrat entsteht eine durchsichtige Gelatine. Brom wirkt auf Methyluracil unter Bildung von *Brommethyluracil* $C_5H_5BrN_2O_2$ = NH–CO–NH–C(CH_3)=CBr–CO; dieses ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich und krystallisirt in vierseitigen, über 230° sich zersetzenden Prismen. Mit Silbernitrat gekocht liefert dasselbe kein Bromsilber. Aus dem Brommethyluracil oder Methyluracil entsteht mit Brom bei Gegenwart von Wasser, indem sich unterbromige Säure addirt, *Dibromoxymethyluracil* = NH–CO–NH–C(CH_3)OH–CBr_2–CO, welches aus siedendem Wasser in kubischen Kryställchen, aus Alkohol in Nädelchen krystallisirt; es zersetzt sich über 230° ohne zu schmelzen. Alkalien und Ammoniak lösen dasselbe und es entsteht eine bromfreie, nicht krystallisirbare Säure. Es scheint sich bei der Bromirung des Methyluracils in Wasser ein Zwischenproduct $C_5H_7BrN_2O_3$ zu bilden, das unter Wasseraustritt in Brommethyluracil übergeht. Methyluracil in Kalilauge mit Jod versetzt, giebt eine goldgelbe, durch Salzsäure fällbare, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$, welche gegen 180° ohne zu schmelzen zersetzt wird; dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, ihre Entstehung wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt: $C_5H_6N_2O_2 + J_2 + H_2O = C_5H_7N_2JO_3 + HJ$; $2\,C_5H_7NJO_3 = C_{10}H_{12}J_2N_4O_5 + H_2O$. — Das Kaliumsalz des Methyluracils giebt mit Jodmethyl auf 140° erhitzt *Trimethyluracil* und *Methyluracildihydrür*, von denen das erstere in Chloroform leicht, das zweite schwer löslich ist. Trimethyluracil krystallisirt in Nädelchen, welche bei 103° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren; dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, aber nicht löslich in Aether. Methyluracildihydrür bildet glasglänzende, in Wasser leicht lösliche, in Aether unlösliche, bei 219° schmelzende Blättchen; durch Brom wird das Dihydrür in Methyluracil verwandelt. Gegen concentrirte Säuren ist Methyluracil sehr beständig; Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht auf dasselbe ein. — Zur Darstellung einer Verbindung $C_5H_3N_2Cl_3$ =

N–CCl=N–C(CH_3)=CCl–CCl (*Methyltrichlorpyrimidin*) werden 5 g Methyluracil mit 20 g Phosphorpentachlorid und 40 g Phosphoroxychlorid 10 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt; nachdem das Phosphoroxychlorid abdestillirt ist, wird der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Die Verbindung $C_5H_3N_2Cl_3$ geht als Oel über, sie siedet unter Zersetzung bei 245 bis 247°, ihr specifisches Gewicht ist 1,6273 bei 21,8°; sie besitzt einen unangenehmen Geruch, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Reductionsversuche und Einwirkung von Natriumäthylat auf dasselbe lieferten keine gut charakterisirten Producte. — Durch Oxydation des Methyluracils mit Kaliumpermanganat entsteht *Acetylharnstoff*, dessen Schmelzpunkt bei 214° liegt, und Oxalsäure. — Durch concentrirte Salpetersäure wird aus Methyluracil eine Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ und *Nitrouracilcarbonsäure* NH–CO–NH–C(COOH)=C(NO_2)–CO gebildet; zu ihrer Darstellung trägt man 4 g Methyluracil allmählich in gelinder Wärme in 10 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 ein. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ ab, welche aus siedendem Wasser in kleinen sechsseitigen Prismen mit schiefer Endfläche krystallisirt; sie ist löslich in Alkohol und Aether und zerfällt gegen 210° unter Braunfärbung. Im Filtrat dieser Verbindung befindet sich die Nitrouracilcarbonsäure neben Oxalsäure, von welcher sie durch ihr schwer lösliches saures Kaliumsalz $C_5H_4N_3O_4K$ getrennt wird. Die neutralen Alkalisalze derselben sind in Wasser leicht mit dunkelgelber Farbe löslich, das *Baryumsalz* $C_5H_3N_3O_7Ba . {}^1/_2 H_2O$ verliert sein Krystallwasser bei 180° und ist ein schwer löslicher, aus spitzen Prismen bestehender Niederschlag. Das Kaliumsalz der Nitrouracilcarbonsäure zerfällt bei 130° und es bleibt das Kaliumsalz des *Nitrouracils* $C_4H_2N_3O_4K = C_5H_4N_3O_7K - (CO_2 + H_2O)$ zurück; dasselbe ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen. Aus ihm wird durch Salzsäure das *Nitrouracil* $C_4H_3N_3O_4$=[NH–CO–NH–CH=C(NO_2)–CO] in goldgelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln abgeschieden,

dasselbe verpufft bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen. — Durch Zinn und Salzsäure wird Nitrouracil in *Amidouracil* $C_4H_5N_3O_2$=NH-CO-NH-CH=C(NH_2)-CO übergeführt, dessen salzsaures Salz in Wasser leicht löslich ist; aus diesem wird die Base durch Ammoniak ausgefällt, sie krystallisirt aus heifsem Wasser in verfilzten Nädelchen, welche sich zersetzen ohne zu schmelzen; durch verdünnte Säuren wird Amidouracil unter Bildung der krystallisirenden leicht löslichen Salze gelöst, zu gleicher Zeit findet aber Zersetzung statt und es entsteht eine flockige Substanz, das *Oxyuracil*. In Alkalien ist das Amidouracil löslich, ammoniakalische Silberlösung wird davon schon in der Kälte reducirt; die mit Chlorwasser versetzte Lösung der Base giebt verdampft und mit Ammoniak betupft die Murexidreaction. — *Oxyuracil* $C_4H_4N_2O_3$ krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Krusten, ist in Alkalien löslich und wird daraus durch Säuren, auch Kohlensäure gefällt; es ist isomer der Barbitursäure und wahrscheinlich nach der Formel NH-CO-NH-CH_2-CO-CO constituirt. Die salzsaure Lösung des Amidouracils giebt mit Kaliumcyanat eine Fällung von *Hydroxyxanthin* $C_5H_6N_4O_3$. $^2/_3$ H_2O = NH-CO-NH-CH=C(NH-CO-NH_2)-CO . $^2/_3 H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen Nädelchen, welche das Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren, es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Durch Alkalien wird es gelöst, aber aus denselben schon durch Kohlensäure gefällt. Eine Ueberführung des Hydroxyxanthins in Xanthin durch Wasserentziehung beim Erhitzen oder durch concentrirte Schwefelsäure wurde nicht erreicht. — Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird Hydroxyxanthin zu *Alloxan* oxydirt, welches durch Schwefelwasserstoff in Alloxantin übergeführt wurde. — *Aceton* vereinigt sich mit *Harnstoff* zu einer sehr unbeständigen in Alkohol schwer löslichen Verbindung. Phenyl- und Diphenylharnstoff verbinden sich nicht mit Acetessigäther; asymmetrischer *Dimethylharnstoff* gab nach dreimonatelangem Stehen mit demselben eine dem Uramidocrotonsäureäther ähnliche Verbindung. — *Methyl-* und

Dimethylacetessigäther verbinden sich nicht mit Harnstoff; mit *Monochloracetessigäther* entsteht ein Körper $C_7H_{10}N_3O_3$, welcher aus heifsem Alkohol in rhombischen, bei 218° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Nach S. Rudinskaja (1) findet die Umwandlung des *parabans. Ammoniums* in *Oxaluramid* nicht nur beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak statt, sondern auch beim Erhitzen des Salzes in geschlossener Röhre. Die bei 100° etwa beginnende Umwandlung erreicht gegen 160° ihre Grenze, indem gegen 80 Proc. in Amid übergehen. Im offenen Gefäfs zersetzt sich das Salz schon bei 50°; über Parabansäure geleitetes Ammoniak wird absorbirt und es entsteht je nach den Temperaturbedingungen das Ammoniaksalz oder Oxaluramid; das letztere bildet sich erst bei 50°, bei 100° gehen 60 Proc. der Parabansäure in dasselbe über. Parabansäure mit Chlorsilberammoniak im Rohr auf 100° erwärmt, liefert bis zu 90 Proc. Oxaluramid vom Gewicht der angewandten Säure.

Nach G. Ciamician und P. Magnaghi (2) entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Alloxan* das *Tetrachlorpyrimidin* $C_4Cl_4N_2$ = N=CCl–N=CCl–CCl=CCl. Man erhitzt 4 g bei 100° getrocknetes Alloxan mit 24 g Phosphorpentachlorid und 20 g Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 120 bis 130°. Aus dem Reactionsproduct wird der Phosphoroxychlorid abdestillirt und der Rückstand in durch Eis gekühltes Wasser gegossen; sodann wird durch Wasserdampf das Tetrachlorpyrimidin übergetrieben, welches aus Alkohol in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Diese schmelzen bei 67 bis 68° und besitzen penetranten campherähnlichen Geruch.

I. Ponomarew (3) hat das von Grimaux (4) aus Harnstoff und Parabansäure erhaltene *Biuretoxamid* $C_4H_6N_4O_3$ in Kalilauge vom spec. Gewicht 1,3 gelöst und sodann auf Zusatz von

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 609. — (2) Ber. 1885, 3444. — (3) Ber. 1885, 981. — (4) JB. f. 1879, 354.

Essigsäure einen Niederschlag, bestehend aus dem sauren *Kaliumsalz der Allantoxansäure* $C_4H_2N_3O_4K$, erhalten. Das Vorliegen der Allantoxansäure wurde durch die Eigenschaften der daraus dargestellten Baryum- und Bleisalze, und die Zersetzung des Kaliumsalzes beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Biuret und Ammoniak festgestellt. Die Bildung des Kaliumsalzes aus dem Biuretoxamid oder *Oxalyldiureïd* wird durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_4H_6N_4O_3 + KOH = C_4H_2N_3O_4K + NH_3 + H_2O$. — Mit einem Ueberschuſs von Kalilauge gekocht, zerfällt Allantoxansäure in Ammoniak und Oxalsäure. Durch diese Beobachtungen ist der Zusammenhang der Allantoxansäure mit Parabansäure nachgewiesen, und das Biuretoxamid, für welches Ponomarew die Bezeichnung *Allantoxaïnsäure* vorschlägt, ist als Allantoxansäureamidhydrat aufzufassen.

G. Salomon (1) giebt für *Paraxanthin* (2) jetzt die Formel $C_7H_8N_4O_2$ und betrachtet dasselbe als *Dimethylxanthin*. Die frühere Beobachtung der Nichtfällbarkeit des Paraxanthins durch Sublimat wird dahin richtig gestellt, daſs mit einem Ueberschuſs des Fällungsmittels eine schwerlösliche Verbindung entsteht; dieselbe ist in heiſsem Wasser leicht löslich und scheidet sich aus demselben in farblosen Prismen ab. Die wässerige Lösung des *Paraxanthinquecksilberchlorids* giebt mit Silbernitrat Chlorsilber; dieses löst sich auf Zusatz von Ammoniak und es scheidet sich sodann flockig-gelatinöses *Paraxanthinsilber* aus. Das Chlorhydrat des Paraxanthins krystallisirt nur schwer, mit Platinchlorid entsteht das gut krystallisirende orangefarbige *Paraxanthinplatinchlorid*. Neben dem Paraxanthin findet Salomon eine neue Verbindung im Harn das *Heteroxanthin* $C_3H_6N_4O_2$, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit leicht von den ähnlichen Verbindungen trennen läſst. Zur Reinigung löst man Heteroxanthin mit Hülfe von Natronlauge in wenig Wasser, wodurch Heteroxanthinnatron in groſsen Krystallbüscheln auskrystallisirt, während Xanthin in der Mutterlauge bleibt. Zur Entfernung von Paraxanthin löst man das Heteroxanthin in Salz-

(1) Ber. 1885, 3406. — (2) JB. f. 1883, 1445.

säure, worauf das salzs. Heteroxanthin in großen farblosen Büscheln erscheint, dagegen das sehr leicht lösliche salzs. Paraxanthin gelöst bleibt. — Heteroxanthin ist ein weißes amorphes Pulver und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Die Xanthinprobe mit Salpetersäure und Natronlauge ergiebt nur eine Spur röthlicher Färbung, beim Eindampfen mit Chlorwasser und Salpetersäure sowie Aussetzen von Ammoniakdämpfen entsteht eine prachtvolle rothe, durch Natronlauge in Blau übergehende Färbung. In Ammoniak ist Heteroxanthin leicht löslich, durch Silbernitrat wird es aus saurer oder ammoniakalischer Lösung gefällt und die Niederschläge geben in wenig Salpetersäure unter Erwärmen gelöst tafelförmige neben prismatischen Krystallen von *salpeters. Silberheteroxanthin*. Phosphorwolframsäure, Kupfer- und Bleiacetat erzeugen mit Heteroxanthin Fällungen, Pikrinsäure giebt keinen Niederschlag. Das schwerlösliche, leicht krystallisirende Chlorhydrat des Heteroxanthins wird durch kaltes Wasser zersetzt. — Sublimat giebt mit Heteroxanthin einen graugelben Niederschlag, welcher wie die Sublimatverbindung des Paraxanthins mit Silbernitrat und Ammoniak in die Silberverbindung übergeht. Mit Platinchlorid liefert Heteroxanthin ein leicht krystallisirendes Doppelsalz. Charakteristisch ist eine Natriumverbindung, welche sich aus der Lösung des Chlorhydrats in Natronlauge in schiefwinkligen glitzernden Krystallen ausscheidet, in Wasser sind dieselben leicht löslich. — Heteroxanthin verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und ohne den für Paraxanthin charakteristischen Geruch. Heteroxanthin ist vielleicht identisch mit Gautier's (1) *Methylxanthin*.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Aus einer größeren Arbeit von A. Bartoli und E. Stracciati (2) über die physikalischen Eigenschaften der *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n+2} des pennsylvanischen *Petroleums* seien folgende Daten hervorgehoben:

(1) JB. f. 1884, 514. — (2) Gazz. chim. ital. **15**, 417 bis 445.

Substanz und Formel		Siedepunkt	Dichte bei 0°	Coëfficienten der Formel $D_t = D_0(1 - at - \beta t^2)$		Mittlere Ausdehnungscoëfficient. zwischen 0 u. 30°	Mittlere Ausdehnungscoëff. zwischen 0° u. d. Sdp.	Mol.-Vol. beim Siedepunkt	Capillar-Constanten			c Spec. Wärme		n Refractionsconst. f. D von 16–17°	Spec. Viscosität	η Reibungscoëff.
				α	β				a^2	α	bei d. Tmp.	Mittel	zwischen			
Pentan	C_5H_{12}	30°	0,640	0,001346	$0{,}0_5 5653$	0,001589	0,001589	117,814	5,188	1,635	11°			1,358302	0,2663	0,2663
Hexan	C_6H_{14}	68°	0,695	0,001060	$0{,}0_5 6771$	0,001313	0,001406	135,570	5,938	2,038	11°	0,504233	16 u. 37°	1,385469	0,34742	0,34742
Heptan	C_7H_{16}	92 bis 94°	0,733	0,001156	$0{,}0_6 136$	0,001202	0,001419	154,468	6,640	2,399	12°	0,484183	17 u. 50°	1,403621	0,47737	0,47737
" (aus Rohpetroleum)		92 " 94°	0,730	0,001149	$0{,}0_6 862$	0,001218	0,001399	154,731	6,627	2,387	12°	0,486933	18 u. 51°	1,402521	0,47137	0,47137
Octan	C_8H_{18}	116 " 118°	0,746	0,001069	$0{,}0_6 641$	0,001124	0,001212	174,405	6,717	2,477	11°	0,511103	12 u. 19°	1,412018	0,55600	0,55600
Nonan	C_9H_{20}	136 " 138°	0,762	0,001029	$0{,}0_6 716$	0,001085	0,001268	197,147	6,757	2,538	14°	0,501474	13 u. 18°	1,420733	0,65408	0,65408
Decan	$C_{10}H_{22}$	158 " 162°	0,771	0,000906	$0{,}0_5 2629$	0,001015	0,001186	219,296	6,904	2,629	13°	0,505793	14 u. 18°	1,425736	0,81887	0,81887
Undecan	$C_{11}H_{24}$	180 " 182°	0,781	0,000866	$0{,}0_5 2492$	0,000968	0,001166	241,935	6,965	2,688	14°	0,503183	14 u. 19°	1,431360	1,00084	1,00084
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	198 " 200°	0,792	0,000906	$0{,}0_6 971$	0,000962	0,001137	263,890	7,106	2,781	12,8°	0,506544	14 u. 20°	1,436760	1,2402	1,2402
	$C_{13}H_{28}$	218 " 220°	0,802	0,000812	$0{,}0_5 2679$	0,000917	0,001085	284,431	7,190	2,848	14°	0,498684	15 u. 21°	1,442272	1,6380	1,6380
	$C_{14}H_{30}$	236 " 240°	0,813	0,000823	$0{,}0_5 1593$	0,000894	0,001109	308,763	7,252	2,915	13°	0,499487	14 u. 21°	1,448094	2,2524	2,2524
	$C_{15}H_{32}$	258 " 262°	0,822	0,000765	$0{,}0_5 2357$	0,000857	0,001088	332,026	7,366	2,997	13,3°	0,499150	15 u. 22°	1,453189	2,9738	2,9738
	$C_{16}H_{34}$	278 " 282°	0,829	0,000711	$0{,}0_5 2469$	0,000805	0,001038	353,317	7,416	3,041	14°	0,496374	15 u. 22°	1,456975	3,7948	3,7948

Auf Grund der vorliegenden Daten kamen Sie zu folgenden Schlüssen, wonach mit wachsendem *Molekulargewicht* folgende Gesetzmäfsigkeiten gelten: 1) Die mittleren *Ausdehnungscoëfficienten* von 0 bis 30°, sowie von 0° bis zum Siedepunkt nehmen regelmäfsig ab; 2) die *Molekularvolume* unterscheiden sich von denen nach der Kopp'schen Regel berechneten, sodafs beim Zuwachs von CH_2 jene nicht um eine Constante wachsen; 3) die *Capillarconstanten* a^2 und α, bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, nehmen regelmäfsig zu (1); 4) die *Reibungscoëfficienten* (für 22 bis 23°) wachsen rasch und mit grofser Regelmäfsigkeit; 5) die *Brechungsindices* (allerdings nur für D gemessen) wachsen regelmäfsig; 6) die *spec. Wärme* bleibt ziemlich constant. — Endlich wurde aus Untersuchungen über das elektrische *Leitungsvermögen* geschlossen, dafs die *Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n+2} aus Petroleum den Strom nicht leiten und dafs sie im Uebrigen ein spec. Inductionsvermögen besitzen, wonach sie der Maxwell-schen Regel folgen.

Khan Bahadur Bomanji Sorobaji (2) stellte einige höhere *Kohlenwasserstoffe der Fettreihe* auf synthetischem Wege dar mittelst Einwirkung von Natrium auf die Jodide der Alkoholradicale. *Cytyljodid*, welches durch Reduction mit Zink und rauchender Salzsäure in *Cetan* $C_{16}H_{34}$ vom Siedepunkt 278° und Schmelzpunkt 18 bis 20° überging (das in seinen Eigenschaften sonst durchaus dem Dioctyl (3) glich), lieferte mit Natrium *Dicetyl* $C_{32}H_{66}$. Um dieses zu gewinnen, wird Cetyljodid in 6 Theilen Aether gelöst, am Rückflufskühler mit fein zerschnittenem Natrium versetzt, einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt und sodann nach Beendigung der bald eintretenden Reaction 10 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt. Der Ueberschufs des Natriums ist später durch Zusatz von Alkohol zu entfernen, nach Entwicklung des Wasserstoffs das Jodnatrium durch Wasser aufzulösen und die nunmehr unlöslich verbleibende Masse nach dem Abfiltriren und Trocknen durch kochenden ab-

(1) Vgl. demgegenüber Wilhelmy, JB. f. 1864, 6. — (2) Chem. Soc. J. 47, 37. — (3) JB. f. 1869, 373.

soluten Alkohol auszuziehen. Das Dicetyl, welches in letzterem wie auch in Aether fast unlöslich ist, mufs zur Reinigung aus kochendem Eisessig umkrystallisirt werden, aus welchem es in weifsen Schuppen ausfällt, die bei 70° schmelzen und oberhalb 360° unzersetzt destilliren. — Behandelt man in analoger Weise ein Gemisch von Aethyl- und Cetyljodid, so erhält man neben ziemlich viel Dicetyl ein in Aether lösliches, zwischen 312 und 313° siedendes, durch Kühlung mit Eis erstarrendes Oel, wahrscheinlich *Aethylcetyl* (eine Analyse konnte nicht gemacht werden). — Aus *Heptyljodid* (1) gewann Er endlich in obiger Weise *Diheptyl* $C_{14}H_{30}$; ersteres wurde zu dem Ende aus Heptylalkohol (2) durch Einleiten von Jodwasserstoff, der Alkohol selbst aus Oenanthol durch Reduction in Eisessiglösung mit Natriumamalgam bereitet; die Synthese des Diheptyls gelang bei gewöhnlicher Temperatur durch Hinstellen der Ingredienzien während dreier Tage. Der Körper zeigt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses bewegliches Oel von geringem Geruch und dem Siedepunkt 245° (unter 750 mm Druck), das durch Eis erstarrt und sodann zwischen 6 und 10,5° wieder schmilzt.

H. E. Roscoe (3) fand, dafs die unterhalb 30° siedenden *Kohlenwasserstoffe* der Steinkohlentheer-Destillation die Eigenschaften der freiwilligen *Polymerisation* zeigen, welche beim einfachen Hinstellen derselben in einem verschlossenen Gefäfse (während 4 bis 5 Wochen) vor sich geht. Bei der späteren Rectification sieden etwa 12 Proc. des Gesammtantheils oberhalb 30° und es verbleibt im Rückstande 1 Proc. eines bei 33° schmelzenden, in weifsen, sternförmig vereinigten Büscheln krystallisirenden *Kohlenwasserstoffs* der Formel $C_{10}H_{12}$, zu welcher auch die Dampfdichte (gefunden 4,39 bis 4,57; berechnet 4,57) stimmte. Derselbe besitzt das spec. Gewicht 1,012 bei 17,5°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Petroleumäther, besitzt einen campherähnlichen Geruch und verharzt leicht an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff zu einer gelben Masse. Durch Erhitzen auf 180° im Rohr polymerisirt er sich weiter;

(1) JB. f. 1877, 530. — (2) Daselbst. — (3) Chem. Soc. J. 47, 669.

mit Brom vereinigt er sich zu einem flüssigen, leicht zersetzbaren Bromid. — Die Flüssigkeit, aus welcher der soeben besprochene Körper abgeschieden wird, enthält aufserdem Kohlenwasserstoffe der *Acetylen*reihe [die mit ammoniakalischem Silbernitrat ausgezogen werden konnten; wesentlich *Aethylacetylen* (*Crotonylen* ?)] und sodann ungesättigte Kohlenwasserstoffe, von welchen folgende Bromide dargestellt wurden: *Butintetrabromid* $C_4H_6Br_4$, Amylenbromür vom Siedepunkte 170 bis 180° (*Isoamylenbromür* ?) und *Pentintetrabromid* $C_5H_8Br_4$.

E. Divers und Teikichi (1) machten eine vorläufige Mittheilung über eine Substanz, wahrscheinlich einen *Kohlenwasserstoff*, der bei der Destillation des *Petroleums* im Grofsen in den allerletzten Antheilen der Fractionen als halbfeste Masse verbleibt und der hieraus durch Petroleumäther auszuziehen ist. Im festen Zustande bildet er eine weifse bis hellgelbe zerreibliche Masse, welche aus Benzol oder besser Essigsäure in seideglänzenden weifsen oder hellgelben Krystallen erscheint, die zwischen 280 und 285° schmelzen. Die empirische Formel derselben wurde zu $(C_4H_3)_n$ festgesetzt, doch wurde die Molekulargröfse bis jetzt nicht bestimmt. Auch die Einwirkung von Reagentien brachte keine bestimmte Daten, sondern es wurde nur constatirt, dafs durch Einwirkung von Chromsäure in Eisessig auf den Kohlenwasserstoff ein Chinon entstand.

L. Henry (2) erhielt durch Einwirkung von *Methylenjodür* auf Natriumäthylat einen Körper der Formel $CH_2(OC_2H_5)_2$, den Er *Diäthyloxymethan* (besser *Methylenäthyläther* oder *Methylenglycoläther*) nennt. Er stellt eine farblose, klare Flüssigkeit vor, die angenehm eigenthümlich riecht, einen stechenden Geschmack besitzt und welche im Wasser wenig, ganz und gar nicht löslich ist in einer conc. Chlorcalciumlösung. Die auf Wasser (der gleichen Temperatur) bezogene Dichte des Körpers ist bei 16,7° gleich 0,8275, sein Siedepunkt zwischen 82 und 83° gelegen. Die Dampfdichte wurde gefunden zu 3,44

(1) Chem. Soc. J. **47**, 924. — (2) Compt. rend. **101**, 599; J. pr. Chem. [2] **32**, 431.

(berechnet 3,59). — *Methylenchlorobromür* $CH_2(Br, Cl)$ entsteht analog dem Aethylenchlorobromür (1), nämlich durch Einwirkung von Brom im Ueberschufs auf *Methylenchlorojodür* (2); es ist eine farblose bewegliche, am Licht sich nicht zersetzende Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch, süfslichem, piquantem Geschmack, die unlöslich in Wasser ist. Bei 19° ist ihre Dichte (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur) gleich 1,9907; sie siedet zwischen 68 und 69° (3) unter einem Druck von 765 mm. Die Dampfdichte wurde gleich 4,43 (berechnet 4,47) gefunden. — *Methylenbromojodür* $CH_2(Br, J)$ entsteht durch unvollständig bewirkte Reaction von Brom, oder besser von Bromjod BrJ auf Methylenjodür CH_2J_2; durch Rectificiren ist es zu reinigen und bildet es sodann eine farblose Flüssigkeit, die am Licht sich röthlich färbt, einen angenehmen ätherischen Geruch und süfslich-bitteren Geschmack besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser, besitzt die Dichte 2,9262 bei 16,8° (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur) und siedet bei 138 bis 140° unter dem Druck von 754 mm. Die Dampfdichte ergab die Zahl 7,65 (berechnet 7,63).

F. Bellamy (4) stellte ein paar Experimente über die Einwirkung glühender *Metalle* auf ein Gemenge von *Acetylen* und Luft an. *Platin-* und *Silber*draht bringen, wenn sie in dunkler Rothgluth in ein solches Gasgemisch eingetaucht werden, dieses zur Explosion, indem sie selbst nicht immer und dann nur vorübergehend weifsglühend werden. Dunkelrothglühendes *Kupfer* wird aber sogleich darin weifsglühend und bringt erst später (wenigstens sehr häufig) das Gasgemisch zum Explodiren. Aehnlich dem Kupfer verhält sich *Eisen*. Letztere Metalle zeigen mithin in Acetylen und Luft die gleiche Erscheinung, welche glühendes Platin in Wasserstoff und Luft hervorbringt.

N. Ljubawin (5) theilte mit, dafs es ihm nicht gelungen

(1) JB. f. 1872, 305; NB. an dieser Stelle nicht nach obiger Methode bereitet. — (2) JB. f. 1882, 1048. — (3) Im Original steht 68 bis 96°; offenbar ein Druckfehler. *(F.)* — (4) Compt. rend. **100**, 1460. — (5) Ber. (Ausz.) 1885, 431.

sei, nach Ramsay (1) aus *Acetylen* und *Blausäure Pyridin* resp. dessen Homologe *(Picolin)* zu gewinnen. An krystallinischen Producten liefs sich nur Chlorammonium im Reactionsproducte nachweisen.

Nach A. Claus (2) sind die negativen Resultate, welche Beilstein und Wiegand (3) bei der Darstellung des *Propylens* nach Seiner (4) Methode erhielten, darauf zurückzuführen, dafs Jene mit allzukleinen Mengen Glycerin arbeiteten; bei gröfseren werden die Ausbeuten lohnend. — Ersterer theilte ferner mit, dafs nach bis dahin nicht veröffentlichten Untersuchungen Westphal (5) aus den Nebenproducten von der Behandlung des *Glycerins* mit Zinkstaub (zur Darstellung des Propylens) neben Acroleïn und Allylalkohol wesentlich zwei Condensationsproducte der resp. Formel $C_6H_{10}O$ und $C_{12}H_{20}O_2$ abgeschieden werden konnten, von denen das erstere sich als ein *Alkohol* erwies (Siedepunkt um 140°), das andere indefs bis jetzt nicht näher erforscht wurde. Der Alkohol lieferte einen Essigäther vom Siedepunkte 126 bis 128°, sowie ein *Jodid*, das von 130 bis 135° siedete. Das Condensationsproduct giebt mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid der empirischen Formel $C_{12}H_{17}Cl$. Beide Condensationsproducte liefern bei der Oxydation mit Chromsäure wesentlich Propionsäure.

Die Arbeiten von Scheschukow (Chéchoukoff) (6) über das Verhalten der *Butylene* (wesentlich *Isobutylen*) gegen Chlor sind auch an einem anderen Orte erwähnt worden (7).

Favorsky (8) gab in einer kurzen Mittheilung an, dafs man durch Einwirkung von caustischem Kali auf das Reactionsproduct zwischen Phosphorpentachlorid und *Methyläthylketon* ein *Crotonylen* erhalten könne, das je nach den Modificationen der Darstellung entweder mit dem nach Lermontoff (9) gewon-

(1) JB. f. 1877, 436. — (2) Ber. 1885, 2931. — (3) JB. f. 1882, 399 f. — (4) JB. f. 1876, 342. — (5) Inauguraldissertation, Freiburg, 1877. — (6) JB. f. 1883, 521. — (7) Bull. soc. chim. [2] **43**, 127 (Corresp.). — (8) Bull. soc. chim. [2] **43**, 112 (Corresp.). — (9) JB. f. 1881, 359 (dort ist der Name Lermontojawa gedruckt.

nenen Körper oder mit dem nach Bruylants (1) erhaltenen *Aethylacetylen* identisch sei.

Die Abhandlung von E. Lippmann (2) über die Einwirkung von *Benzoylhyperoxyd* auf *Amylen* ist auch an einem anderen Orte (3) erschienen.

J. Kondakow (4) untersuchte die Einwirkung von Chlor auf *Trimethyläthylen*. Letzteres wurde abweichend von Wischnegradsky's (5) Product durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf tertiären *Amylalkohol* (Siedepunkt 102 bis 103°) derart bereitet, dafs das entstandene *Jodid*, welches bei 124 bis 125° unzersetzt destillirte, mit alkoholischem Kali verseift wurde. Der Kohlenwasserstoff siedete unter 753 mm. bei 37,5 bis 38°. Die Einwirkung mit Chlor geschah (als Gas) bei verschiedenen Temperaturen, jedoch immer derart, dafs stets 1 Mol. desselben zur Reaction kam. Die bei Zimmertemperatur (+ 20°) erhaltenen Producte, welche Er wesentlich untersuchte, gaben Ihm bei der Fractionirung eine Reihe von Destillaten, aus welchen jedoch ein bestimmtes Chlorproduct sich nicht isoliren liefs. Als Er demzufolge je 1 Vol. der verschiedenen Fractionen, von denen der Hauptantheil zwischen 90 und 95° siedete, mit 15 Vol. Wasser bei Zimmertemperatur so lange stehen liefs, bis keine Abnahme der Oelschicht mehr zu bemerken war (15 bis 17 Tage), erhielt Er neben tertiärem Amylalkohol einen *ungesättigten Alkohol* der Formel $C_5H_{10}O$. Zu seiner Isolirung wurde die saure wässerige Masse mit Potasche gesättigt, die ausgeschiedene Oelschicht wieder über Potasche, sodann über Kalk getrocknet und fractionirt. Der neue Alkohol, der das spec. Gewicht 0,8419 bei 20,5° und 0,8571 bei 0° zeigt, verbindet sich mit Brom zu einem dickflüssigen *Bromür* $C_5H_{10}OBr_2$. Erwärmt man ihn sechs Stunden hindurch mit einem Ueberschufs an Essigsäureanhydrid, so entsteht ein *Essigäther* der Formel $C_5H_9O-C_2H_3O$, welcher mit Brom das *Bromür* $C_7H_{12}O_2Br_2$ giebt. (Nach den von N. Menschutkin dazu angestellten *Aetherificationsversuchen* ergiebt sich für die Anfangsgeschwindigkeit

(1) JB. f. 1875, 244. — (2) JB. f. 1884, 466. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 495. — (4) Ber. (Ausz.) 1885, 660. — (5) JB. f. 1883, 848.

der Aetherificirung des Alkohols $C_5H_{10}O$ durch Essigsäure bei 155° 16,4 Proc., sowie für die Grenze 51,4 Proc. im Mittel; Daten die den secundären Alkoholen entsprechen.) Nach Obigem schreibt daher Kondakow Seinem neuen Körper die Constitution eines *Methylisopropenylcarbinols*: $CH_2{=}C(CH_3){-}CH(OH, CH_3)$ zu. Dasselbe geht durch einprocentige Schwefelsäure in das isomere *Methylisopropylketon* über.

A. Sabanejew (1) erhielt durch Einwirkung von Brom auf *Diallyl* (2) in Chloroform-Lösung zwei *isomere Tetrabromide* desselben von der Formel $C_6H_{10}Br_4$. Das eine derselben ist das bekannte (3), dessen Schmelzpunkt Er bei 64 bis 65° fand; neben diesem (gröfsere vierseitige Prismen) liefsen sich aber im Rohproduct noch kleinere, stern- und warzenförmige Krystalle der gleichen Zusammensetzung erkennen, die von den Prismen durch Auslesen und fractionirte Krystallisation zu trennen waren. Die Warzen schmolzen bei 54 bis 56°. Hiernach scheint das bekannte Diallyl ein Gemenge zweier *Isomeren* zu sein, von denen die neue Modification nach Ihm die Formel einer *Dipropenyls*: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ besitzt.

Nach einer Mittheilung von Ilupotsky (4) entsteht durch Einwirkung von Chlor auf *Tetramethyläthylen* die Verbindung $C_6H_{11}Cl$ *(Monochlorhexylen)*, die bei 113 bis 115° siedet und durch Einwirkung eines Ueberschusses von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in einen ungesättigten Alkohol [wahrscheinlich *Dimethylisopropylcarbinol* (5)] vom Siedepunkt 117 bis 120° übergeht, der mit Brom zu einem *Bromür* $C_6H_{11}Br_2(OH)$ sich vereinigt und durch Einwirkung schwacher Säuren Pinakolin bildet. — Nach Lwow (4), der zu vorliegender Mittheilung eine Bemerkung macht, besitzt jedoch der obige Alkohol die Structur $[(CH_3)_2, C(CH_3){=}CH_2]COH$, wonach er als *Dimethylisopropenylcarbinol* zu bezeichnen wäre.

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 182. — (2) JB. f. 1873, 340; f. 1879, 361. — (3) JB. f. 1873, 341. — (4) Bull. soc. chim. [2] **43**, 113 (Corresp.). — (5) JB. f. 1878, 536; f. 1882, 1043.

M. Konowaloff (1) beschrieb einen Kohlenwasserstoff: *Nononaphten* C_9H_{18}, den Er sowohl aus dem Kerosin (2) des Erdöls von Bolachany als auch aus dem von Beibatzky ausschied. Er besitzt den Siedepunkt bei 135 bis 136°, das spec. Gewicht 0,7808 bei 0° und 0,7652 bei 20°. Brom liefert damit keine Additions-, sondern lediglich Substitutionsproducte; mit Chlor erhielt Er zwei isomere *Monochlornononaphtene* $C_9H_{17}Cl$, von denen das eine bei 185 bis 188°, das andere bei 182 bis 184° siedete. Letzteres liefs sich mit essigs. Silber (beim Erwärmen im Rohr) in einen Essigester, vom Siedepunkt 200 bis 203°, sowie angenehmem Fruchtgeruch verwandeln; das isomere Chlorid gab mit Calciumjodid im Rohr ein *Jodid* $C_9H_{17}J$, das unter 24 mm bei 100 bis 110° destillirte, sowie mit Silberoxyd in einen Alkohol überging. — *Nononaphtylen* C_9H_{16} entstand als Nebenproduct bei den Operationen mit den Chloriden $C_9H_{17}Cl$; es siedete bei 135 bis 137°, besafs das spec. Gewicht 0,8068 bei 0° und gab bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch eine Reihe von Säuren neben *Methyläthylketon.* Durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150 bis 200° und sodann auf 250° erhält man aus dem Nononaphtylen das Nononaphten zurück.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

R. Anschütz (3) brachte eine kurze Mittheilung über eine neue Bildungsweise *aromatischer Kohlenwasserstoffe.* Er fand nämlich, dafs bei der Destillation von *Fumarsäure-Phenyläther* (4) *Stilben* entstehe, folgender Gleichung gemäfs $C_2H_2=(COOC_6H_5)_2 - 2CO_2 = C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$. Ganz analog wurden folgende Zimmtsäureäther zersetzt, die allgemein

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 186. — (2) JB. f. 1878, 1166. — (3) Ber. 1885, 1945; Chem. Soc. J. 47, 898. — (4) Dieser JB. : Säuren der Fettreihe.

durch Erhitzen des entsprechenden Phenols mit Zimmtsäurechlorid (Siedepunkt 140°) unter 16 mm darzustellen waren: *Zimmtsäure-Phenyläther* $C_6H_5-CH=CH-COOC_6H_5$, welcher bei 72,5° schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist und unter 15 mm bei 205 bis 207° siedet, zerlegt sich durch langsame Destillation unter gewöhnlichem Druck zu *Stilben*. *Zimmtsäure-p-Acetyläther* $C_6H_5-CH=CH-CO_{2[1]}-C_6H_4-CH_{3[4]}$ (vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, schwieriger in Alkohol löslich als der Phenyläther und bei 230° unter 15 mm siedend) bildet in gleicher Art *Methylstilben* $C_6H_5-CH=CH-C_6H_4(CH_3)$, eine aus Alkohol in blau fluorescirenden, bei 120° schmelzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, die in Chloroformlösung mit Brom ein bei 186 bis 187° schmelzendes *Bromid* giebt. *Zimmtsäure-Thymyläther* $C_6H_5-CH=CH-CO_{2[1]}-C_6H_3(C_3H_{7[2]}, CH_{3[4]})$, der bei 69 bis 70° schmilzt und bei 239 bis 240° unter 15 mm siedet, lieferte beim Erhitzen neben Kohlensäure ein bis jetzt nicht näher untersuchtes Destillat. Auch der aus *Zimmtsäure-β-naphtyläther* $C_6H_5-CH=CH-CO_2-C_{10}H_7$ (Schmelzpunkt 101 bis 102°) durch Destillation erhaltene Kohlenwasserstoff (Blättchen vom Schmelzpunkt 145°, in Chloroform leicht löslich) wurde bis jetzt nicht näher beschrieben. *Bernsteinsäure-Phenyläther* endlich, welcher nach Weselsky (1) erhalten wurde, zerlegte sich beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung vollständig, jedoch konnte *Dibenzyl* unter den Zersetzungsproducten nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden.

O. Jacobsen (2) constatirte, daſs neben der Synthese von *Kohlenwasserstoffen* bei der Friedel-Crafts'schen Reaction (3) auch ein sogenannter „*Abbau*" eintreten könne, d. h. eine Ersetzung der Methylgruppen u. s. w. durch Wasserstoff, und zwar durch Einwirkung des Aluminiumchlorides allein (4). So entwickelte *Hexamethylbenzol* (5) mit seinem halben Gewicht

(1) JB. f. 1869, 538 *(Succinylphenol)*; Anschütz giebt 320° als Siedepunkt, Weselsky jedoch 330° an. — (2) Ber. 1885, 338. — (3) JB. f. 1877, 320; f. 1884, 528. — (4) Vgl. Friedel und Crafts, JB. f. 1882, 371. — (5) JB. f. 1878, 518; f. 1879, 368; f. 1880, 455.

Aluminiumchlorid im Paraffinbade auf 190 bis 200° erhitzt rasch und reichlich Methylchlorid, und es destillirte, unter Verharzung des Rückstandes, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, in welchem Pentamethylbenzol (1), Durol und Isodurol (2) nachzuweisen waren, daneben auch (in geringerer Menge) Pseudocumol, Mesitylen, m-Xylol und (in äufserst geringer Menge) Toluol und Benzol. Leichter noch zersetzte sich das Hexamethylbenzol mit dem Aluminiumchlorid bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlorwasserstoffgas. Ganz analog verhielten sich die Kohlenwasserstoffe: *Pentamethylbenzol* (1), *Durol*, *Pseudocumol*, *Mesitylen* und *m-Xylol*, d. h. es wurde (unter zeitweiligem Auftreten eines höheren Homologen) stets ein Gemisch des niederen Homologen durch Einwirkung von Aluminiumchlorid und Salzsäure, neben Methylchlorid, daraus erhalten.

R. Anschütz und H. Immendorff (4) haben im Anschlufs an obige Mittheilungen Jacobsen's und in Fortsetzung Ihrer (5) früheren Versuche diejenigen über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *Toluol*, *m-Xylol*, *Pseudocumol* und *Aethylbenzol*, sowie auch auf *Cymol* (aus Campher) zur Kenntnifs gebracht. Aus Toluol entstand Benzol neben m-Xylol; aus letzterem Toluol und Benzol, neben *p-Xylol* (o-Xylol war nicht nachzuweisen), Pseudocumol, Mesitylen, Durol und *Isodurol* (6); aus Pseudocumol die gleichen Kohlenwasserstoffe wie aus m-Xylol, nur in anderen Mengenverhältnissen; aus Aethylbenzol neben Benzol vorzugsweise *p-Diäthylbenzol*, sowie (in geringerer Menge) m-Diäthylbenzol; aus Cymol endlich entstand eine gröfsere Menge von Toluol. — Derselbe hat in Gemeinschaft mit E. Romig (7) die von Ihm und Angelbis (8) begonnenen Untersuchungen über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von *Aethylidenchlorid* und Benzol von Neuem aufgenommen und dieselben auch auf die Homologen des Ben-

(1) JB. f. 1879, 368; f. 1880, 455. — (2) JB. f. 1879, 368; f. 1880, 455. — (3) β-Tetramethylbenzol, JB. f. 1875, 389. — (4) Ber. 1885, 657. — (5) JB. f. 1884, 472. — (6) β-Tetramethylbenzol, JB. f. 1875, 389. — (7) Ber. 1885, 662. — (8) JB. f. 1884, 561.

zols weiter ausgedehnt. Sie constatirten zunächst, dafs das früher (1) beschriebene *Dimethylanthracenhydrür* wirklich dieser Kohlenwasserstoff und nicht etwa Dimethylanthracen sei, da bei der Einwirkung von Brom in Eisessig auf diesen Körper, welcher dadurch *Dibromdimethylanthracen* $C_{16}H_{14}Br_2$ bildete (einen fast unlöslichen Körper), nicht 1 Mol., sondern 2 Mol. des Halogens verbraucht wurden. Ferner studirten Sie die Einwirkung von Salpetersäure auf das bei der in Rede stehenden Reaction sich bildende *Diphenyläthan* (2). In Eisessiglösung entsteht je nach den Concentrationsbedingungen und Mengenverhältnissen: 1) *Mononitrodiphenyläthan* $CH(CH_3)=[C_6H_5, C_6H_4(NO_2)]$, eine aus Alkohol in compacten Krystallen oder in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 79 bis 80° sich abscheidende Verbindung; 2) *Dinitrodiphenyläthan* $CH(CH_3)=[C_6H_4(NO_2), C_6H_4(NO_2)]$, welcher Körper aus Alkohol in prismatischen, bei 149° schmelzenden Nadeln erscheint, die schwerer als das Monoderivat in diesem löslich sind; 3) *Mononitrodiphenylmethylcarbinol* $C(OH, CH_3)=[C_6H_4(NO_2), C_6H_5]$, das aus Alkohol fast weifse, durchsichtige prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 106 bis 107° zeigt, die durch Kochen mit Acetylchlorid eine bei 86° schmelzende, aus Aether in compacten gelben Krystallen sich abscheidende Verbindung, wahrscheinlich *Mononitrodiphenyläthylen* $CH_2=C=[C_6H_4(NO_2), C_6H_5]$ geben. — Wird eine Lösung von Aethylidenchlorid in *Toluol* der Einwirkung von Aluminiumchlorid unterworfen, so erhält man die Kohlenwasserstoffe: *Tetramethylanthracenhydrür* $CH_3-C_6H_3=[-CH(CH_3)-, -CH(CH_3)-]=C_6H_3-CH_3$, *Ditolyläthan* $CH(CH_3)=(C_6H_4-CH_3)_2$ und *p-Methyläthylbenzol* $C_6H_4(CH_{3[1]}, C_2H_{5[4]})$. Der erstere von diesen krystallisirt aus Benzol, worin er leicht löslich ist, in gut ausgebildeten Täfelchen vom Schmelzpunkt 171 bis 171,5°; mit Brom giebt er ein in Eisessig sehr schwer lösliches *Dibromid* $C_{18}H_{18}Br_2$; bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht aus ihm ein *Dimethylanthrachinon* (Schmelzpunkt 236°, in Alkohol und Eisessig schwer

(1) JB. f. 1884, 561. — (2) Daselbst und JB. f. 1873, 376; f. 1878, 636.

löslich); sein *Pikrat* $C_{18}H_{20} . C_6H_2(NO_2)_3OH$ zeigt braunrothe glänzende, bei 165° schmelzende Nädelchen. Das *Ditolyläthan* ist das Hauptproduct der Reaction, es siedet bei 294 bis 295° (unter 11 mm Druck bei 153 bis 156°) und ist eine blau fluorescirende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit Permanganat die bei 222° schmelzende Toluylbenzoësäure (1) neben einer *Benzophenondicarbonsäure* giebt. Vielleicht ist es identisch mit dem von Fischer (2) so benannten *Dimethylphenyläthan*. Das p-Methyläthylbenzol endlich ist eine farblose, bei 161 bis 163° siedende Flüssigkeit, die durch Oxydation ausschliefslich Terephtalsäure liefert. — Auf *m-Xylol* mit Aethylidenchlorid reagirt Aluminiumchlorid wesentlich unter Bildung von *Dixylyläthan* $CH(CH_3)=[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (Siedepunkt 169 bis 172° unter 11 mm) und *Dimethyläthylbenzol* $(CH_3)_2=C_6H_3-C_2H_5$, das bei 186° siedet und bei der Oxydation mit Salpetersäure wesentlich Uvitinsäure (Schmelzpunkt 285 bis 286°) giebt.

C. Friedel und J. M. Crafts (3) machten gegenüber den obigen Arbeiten von Jacobsen resp. Anschütz eine Prioritätsreclamation geltend, gestützt auf die schon im Jahre 1882 veröffentlichten Versuche (4), betreffend die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf aromatische *Kohlenwasserstoffe* für sich. Sie theilten diesbezüglich folgende Beobachtungen mit, über welche, sofern sie das Verhalten des Metallchlorids gegen *Triphenyläthan*, sowie *Hexamethylbenzol* betreffen, früher (5) schon berichtet wurde. *Diphenyl* giebt mit Chloraluminium erhitzt neben Benzol schwarze harzige Massen. *Naphtalin*, mit 1/4 des Chlorids destillirt, liefert ebenfalls Benzol und daneben Naphtalinhydrüre; operirt man aber bei niederer Temperatur (100 bis 160°) oder fügt zugleich Benzol hinzu, so erhält man neben anderen Kohlenwasserstoffen eine beträchtliche Menge von *Isodinaphtyl* (6). *Benzol*, welches vom Aluminiumchlorid sehr wenig angegriffen wird, bildet doch damit (1 Theil auf 4

(1) JB f. 1874, 432. — (2) Daselbst, 431. — (3) Compt. rend. **100**, 692. — (4) JB. f. 1882, 371; lies dort Z. 7 v. u. statt Trimethylmethan *Triphenylmethan*. — (5) Daselbst und S. 425 f. — (6) JB. f. 1870, 569.

Theile Benzol) bei höherer Temperatur (180 bis 200°) im Rohr, ohne dafs zugleich ein Gas auftritt, folgende Producte: Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl; wonach also ersteres sich offenbar zunächst in Kohlenwasserstoffreste (der Fettreihe zugehörig) spaltet. Erhitzt man unter den gleichen Bedingungen *Toluol* (auf 200°), so erhält man analoge Resultate, nämlich die Körper: p-Xylol, ein Aethyltoluol (Siedepunkt gegen 160°) und, unter höher siedenden Kohlenwasserstoffen, auch Ditolyl, sowie anscheinend *Methylanthracen*. — Allgemein glauben Sie für die reducirende resp. spaltende oder auch condensirende Wirkung des *Aluminiumchlorids* annehmen zu dürfen, dafs sich eine *Verbindung* von diesem mit *Benzol* unter Austritt von HCl: $C_6H_5-AlCl_5$ bilde, welche erkläre: 1) die Bildung von Diphenyl resp. der Condensationen durch einfache Abspaltung der anorganischen Gruppe; 2) die Entbindung von Chlormethyl u. s. w. aus den Homologen des Benzols z. B.: $C_6H_5-CH_3 + AlCl_6 = C_6H_5-AlCl_5 + CH_3Cl$, und 3) die allgemein reducirenden Wirkungen (bei Gegenwart von Chlorwasserstoff) derart, dafs die Gruppe $AlCl_5$, indem sie sich abspaltet, aus der umgebenden Salzsäure Chlor für die Bildung von $AlCl_6$ entnimmt, wodurch Wasserstoff zur Vollziehung der Reduction frei wird.

S. Doroschenko (1) wies *Benzol, Toluol* und *m-Xylol (Isoxyol)* auf die Weise im kaukasischen *Petroleum* nach, dafs Er die zwischen 105 und 115°, sowie zwischen 115 und 125° destillirenden Antheile desselben mit conc. und sodann rauchender Schwefelsäure schüttelte, die entstandenen Sulfosäuren mit Kalk unter längerem Kochen sättigte, die eingetrockneten Calciumsalze über Kalkhydrat destillirte und die nunmehr im Destillate vorhandenen Kohlenwasserstoffe fractionirte. Benzol liefs sich sodann bei den unterhalb 95° siedenden Destillaten durch Abkühlen erhalten, in den von 95 bis 110° siedenden dieses sowohl als Toluol durch Ueberführung in Anilin und Toluidin nachweisen; aus dem Antheil vom Siedepunkt 110 bis 120° stellte Er Dinitrotoluol dar, und constatirte Er endlich Isoxylol

(1) Ber. (Ausz.) 1885, 662.

in der von 130 bis 140° siedenden Partie durch Ueberführen in Trinitroïsoxylol, sowie Dibrom-m-xylol.

L. M. Norton (1) fand in Gemeinschaft mit J. G. Holder das Resultat von Carius (2), wonach bei der Oxydation von *Benzol* mit Mangandioxyd und Schwefelsäure unter Anderem *Benzoësäure* auftritt, bestätigt. Zur Ausführung der Operation brachten Sie auf 100 g Benzol langsam unter Abkühlung ein Gemisch von 600 g reiner Schwefelsäure mit 120 g Wasser, rührten danach 100 g gepulverten Braunsteins ein und ließen das Ganze eine Woche hindurch unter häufigem Umrühren stehen. Aus dem Product wurde das Benzol durch Abdestilliren entfernt, die saure Masse fast durch Natriumcarbonat neutralilisirt, sodann mittelst Aether ausgezogen und aus dem Auszug die Benzoësäure erhalten, sowie identificirt. Auch Kohlensäure wiesen Sie bei diesem Proceſs nach, jedoch war Ameisensäure oder Phtalsäure nicht aufzufinden. Ebenso erhielten Sie Benzoësäure mittelst Bleisuperoxyd und Schwefelsäure aus dem Benzol; wobei Sie derart verfuhren, daſs Sie letzteres mit dem Superoxyd zunächst schüttelten, die Säure sodann eintropfen lieſsen und, nachdem anfangs eine heftige Reaction stattgefunden, später das Ganze 12 Stunden hindurch gelinde erhitzten. Danach wird das Benzol aus der Masse abdestillirt, der Rest mit Wasser verdünnt und die erhaltene Lösung von dem aus Bleisuperoxyd und Bleisulfat bestehenden Rückstand abfiltrirt. Aus dieser lieſs sich durch Sättigung mit Baryumcarbonat benzoës. Baryum abscheiden. Kohlensäure bildet sich reichlich bei diesem Proceſs. — Bei der Einwirkung von Permanganat auf Benzol (3) konnten Sie kein besonderes Resultat constatiren, da eine stark saure Lösung desselben innerhalb 12 Tagen nur 25 Proc., eine neutrale wie eine basische gar nichts davon oxydirte. Bleisuperoxyd und Salpetersäure bildete aus Benzol wesentlich *Oxalsäure*, nachweislich ohne Nebenproducte; mittelst

(1) Am. Chem. J. 7, 114. — (2) JB. f. 1868, 546. — (3) Vgl. Berthelot, JB. f. 1867, 336.

Chromsäure in Eisessig resp. Kaliumdichromat erhielten Sie endlich lediglich Kohlensäure.

K. Elbs und O. Wittich (1) fanden, dafs ein Gemisch von *Chlorpikrin* (1 Mol.) und *Toluol* (4 bis 5 Mol.), wenn es mit dem gleichen Vol. Schwefelkohlenstoff verdünnt war, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (2) (zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann während eines halben Tages auf dem Wasserbade) in eine harzige schwarzbraune Masse überging, aus welcher durch Lösungsmittel ein reiner Körper nicht auszuziehen war, welche jedoch nach der Mischung im geschmolzenen Zustande mit Zinkstaub beim Destilliren ein Gemenge von *Ditolyl-* und *Tritolylmethan* ergab. Letzteres, von der empirischen Formel $C_{22}H_{22}$, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Isomeren oder ein Isomeres des bekannten (3), da es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Das *Ditolylmethan* siedete zwischen 270 und 290°, war also offenbar unrein. — Als Sie statt des Chlorpikrins *Chloroform* (1 Thl.) in übrigens der gleichen Weise mit Toluol (3 Thln.) in Schwefelkohlenstoff (3 Thln.) und Aluminiumchlorid (2 Thln.) zusammenbrachten, erhielten Sie neben wenig Ditolyl- und Tritolylmethan hauptsächlich den schon von Schwarz (4) beschriebenen Körper, den Dieser für *Tetratolyläthylen* hielt. Nach Ihren Untersuchungen ist jedoch diese Verbindung ein *Dimethylanthracen*. Seinem Schmelzpunkt (215 bis 216°) nach scheint dasselbe von den bekannten Isomeren (5) verschieden zu sein; Sie erhielten ferner daraus durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ein *Dimethylanthrachinon*, welches ebenfalls mit dem bekannten (5) im Schmelzpunkt (161 bis 162°) sich als *isomer* erwies.

E. Buchner und Th. Curtius (6) fanden im Gegensatz zu dem von Letzterem (7) betonten indifferenten Verhalten des *Diazoëssigsäure-Aethyläthers* gegen *Toluol*, dafs wenn die beiden Substanzen (160 g Toluol auf 40 g des Aethers) anhaltend am

(1) Ber. 1885, 347. — (2) Siehe JB. f. 1883, 466. — (3) Vgl. dazu JB. f. 1882, 561. — (4) JB. f. 1881, 353. — (5) JB. f. 1872, 426 f. und JB. f. 1877, 386. — (6) Ber. 1885, 2377. — (7) JB. f. 1884, 796.

Rückflufskühler gekocht werden (39 Stunden) unter Entweichen von Stickstoff eine *Verbindung* der Formel $C_{11}H_{14}O_2$ noch folgender Gleichung entstehe: $C_7H_8 + CHN_2COOC_2H_5 = C_{11}H_{14}O_2 + N_2$. Dieselbe läfst sich aus dem Rohproduct nach Abdestilliren des Toluols mittelst Wasserdampf als Oel austreiben, während der als Nebenproduct entstehende *Azinbernsteinsäureäther* (1) hierbei in der Masse verbleibt. Das Destillat wird zur Reinigung in ätherischer Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, gewaschen, getrocknet und destillirt, wobei es zwischen 235 und 240° übergeht. Die reine Verbindung $C_{11}H_{14}O_2$ reagirt neutral, siedet unter 725,5 mm zwischen 238 und 239° und ist im Uebrigen ein Ester, dessen Säure jedoch bis dahin noch nicht erhalten wurde. — *o-Xylol* bildet in analoger Weise einen zwischen 254 und 257° unter 725 mm siedenden Ester; auch *Benzol* reagirt mit Diazoëssigsäure-Aethyläther; die Producte wurden bis dahin aber nicht näher charakterisirt.

O. Borgmann (2) hat die von Ihm und Gabriel (3) begonnenen Untersuchungen über *Benzylverbindungen* weiter ausgedehnt. *m-Mononitrobenzylamin* liefs sich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Mononitrobenzylchlorid* gewinnen, neben secundärem Mononitrobenzylamin (4). Das primäre Amin $C_6H_4(NO_2, CH_2NH_2)$ ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, das beim Stehen an der Luft begierig Kohlensäure anzieht, ein in Wasser wenig lösliches *Oxalat*, sowie auch *Platinsalz* bildet. Das *secundäre* wie das *tertiäre Mononitrobenzylamin* entstanden nach Strakosch (4) und zeigten auch die von Diesem angegebenen Eigenschaften. Primäres Monoamidobenzylamin darzustellen gelang nicht; dagegen erhielt Er das *secundäre Monoamidobenzylamin* $[C_6H_4(NH_2, CH_2)]_2NH$, als Er das betreffende Nitroamin in ein heifses Gemisch von Zinn und Salzsäure eintrug, wobei zunächst das *Chlorhydrat* $[C_6H_4(NH_2, CH_2)]_2NH . 3 HCl$ aus der concentrirten salzs. Lösung in Form von langen, schwach rosa gefärbten Blättern sich ausscheidet. Aus diesem

(1) Dieser JB.: fette Säuren. — (2) Chem. Centr. 1885, 456 f. (Ausz.). — (3) JB. f. 1883, 1146 f. — (4) JB. f. 1873, 710 f.

kann die Base leicht durch Natronlauge frei gemacht und sodann in prismatischen Nadeln erhalten werden, die bei 86 bis 87° schmelzen. Das analog gewonnene *tertiäre Monoamidobenzylamin* krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. — Uebergiefst man *m-Mononitrobenzylchlorid* mit einer 33procentigen Aethylaminlösung (nicht Methyamin ? *F*) und erhitzt im Rohr auf 100°, so erhält man *m-Mononitrodibenzylmethylamin* $[C_6H_4(NO_2, CH_2)]_2NCH_3$ vom Schmelzpunkt 81°. Dimethylamin lieferte in analoger Weise *m-Mononitrobenzyldimethylamin* $C_6H_4[NO_2, CH_2N(CH_3)_2]$ in Gestalt eines Oels; Anilin gab *m-Mononitrobenzylphenylamin* $C_6H_4(NO_2, CH_2NHC_6H_5)$ *(Mononitrobenzylanilin)* in langen orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 86°, dessen (unbeständiges) *Chlorhydrat* in weifsen glänzenden Blättchen erscheint.

Br. Radziszewski und P. Wispek (1) berichteten über Darstellung und Eigenschaften einiger *Xylolderivate* (2). Sie fanden zunächst eine Methode auf (beruhend auf der Schwerlöslichkeit des p-Xylylenbromids), um geringe Mengen (2 Proc.) von *p-Xylol* im *o-Xylol* oder auch m-Xylol aufzufinden. Zu dem Ende kocht man den betreffenden Kohlenwasserstoff mit einer zur völligen Ueberführung in das betreffende Xylylenbromid (3) unzureichenden Menge Brom (24 g auf 10 g Kohlenwasserstoff), wonach bei der Abkühlung sich das etwa vorhandene p-Xylylenbromid abscheidet. Derart wurde constatirt, dafs reines *m-Xylol* aus dem durch die Sulfosäure nach Jacobsen (4) abgeschiedenen Kohlenwasserstoff nur erhalten wird, wenn man diesen 2 bis 3 mal mit jedesmal erneuten Mengen Salpetersäure (? welcher Concentration ?) je 8 bis 10 Stunden hindurch sieden läfst; natürlich unter beträchtlichen Verlusten. — Ferner corrigirten Sie Ihre (3) früheren Angaben folgendermafsen: *p-Xylylbromid* siedet bei 218 bis 228° (!); es schmilzt bei 35,5°; *p-Xylylenbromid* schmilzt bei 143,5°, *p-Toluylessigsäure* bei 91°. Das bis dahin noch nicht beschriebene *p-Xylylcyanid* $C_6H_4(CH_3,$

(1) Ber. 1885, 1279. — (2) JB. f. 1882, 411 f. — (3) Daselbst, 412; lies dort in Anm. (1) statt 1877, 856 : 1878, 385. — (4) JB. f. 1878, 385 f.

CH_2CN) läfst sich in gewöhnlicher Weise aus dem p-Xylylbromid durch Cyankalium erhalten; es stellt eine farblose Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruche und dem Siedepunkte 242 bis 243° vor, die beim Abkühlen erstarrt und sodann bei 18° schmilzt. Ihr spec. Gewicht ist gleich 0,9922 bei 22°. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Kalihydrat bei gelindem Erwärmen erhält man aus dem Nitril *p-Toluylacetamid* $C_6H_4(CH_3, CH_2-CONH_2)$, einen festen, in kaltem Wasser sowie in Aether schwer, in siedendem Alkohol und Wasser leicht löslichen Körper, aus welchem letzteren er in weifsen glänzenden, bei 184° schmelzenden Blättchen sich abscheidet, die ohne Zersetzung sublimiren. Aus diesem Amid wurde die obige p-Toluylessigsäure mittelst Salzsäure gewonnen. — *o-Xylylbromid* ist bei niederer Temperatur eine feste Verbindung (dargestellt durch Abkühlen auf — 22°), die bei 21° schmilzt. Bei starker Kälte erhält man sie aus Aether in quadratischen glänzenden Blättchen. *o-Xylylenbromid* besitzt den von früheren Forschern (1) angegebenen Schmelzpunkt 94,5°; *o-Xylylcyanid* $C_6H_4(CH_3, CH_2CN)$, analog dem obigen Isomeren erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche, dem Siedepunkt 244° und dem spec. Gewicht 1,0156 bei 22°. Das hieraus nach Obigem bereitete *o-Toluylacetamid* $C_6H_4(CH_3, CH_2-CONH_2)$ krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 161°, welche in diesem wie heifsem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind, sowie unzersetzt sublimiren. *o-Toluylessigsäure* (aus dem Amid mittelst Salzsäure) erscheint in Nadeln, die bei 88 bis 89° schmelzen. — *m-Xylylenbromid* schmilzt bei 77° (2); *m-Xylylcyanid* $C_6H_4(CH_3, CH_2CN)$ wird aus letzterem Bromid derart dargestellt, dafs man zu einer Auflösung von Cyankalium in 80 bis 85 procentigem Alkohol dasselbe in alkoholischer Lösung in kleinen Antheilen hinzufügt. Der neue Körper erscheint als farblose, bei 240 bis 241° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0022 bei 22°. *m-Toluylacetamid*, analog den Isomeren bereitet, zeigt

(1) Colson, JB. f. 1884, 535; Baeyer und Perkin, daselbst, 552. — (2) Colson, JB. f. 1884, 537.

auch die Lösungsverhältnisse der letzteren; aus heifsem Wasser krystallisirt es in platten, zu Blättchen zusammengewachsenen Nadeln, die ohne Zersetzung in Blättchen sublimiren und bei 141° schmelzen. Die hieraus durch Salzsäure erhaltene *m-Toluylessigsäure* schmilzt bei 61°.

Br. Pawlewski (1) berichtete über das Vorkommen des *p-Xylols* im galizischen *Petroleum* neben Benzol. Im Ganzen fand Er an aromatischen Kohlenwasserstoffen ca. 2 Proc. und zwar derart, dafs Er das Rohbenzin (bis 150°), ca. 30,6 Proc. des Erdöls, aus einem capillarförmig ausgezogenem Röhrchen in Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht einführte und die entstandenen Nitroderivate bestimmte. Die Gegenwart von p-Xylol wurde indefs durch Bromiren im zerstreuten Tageslichte der von 125 bis 145° siedenden Fractionen mittelst Hinstellen während etwa 8 Wochen (nach Hinzufügung von Brom) dargethan. Das entstandene *p-Xylylenbromid* schmolz bei 145°, nachdem es aus Eisessig in zolllangen prismatischen Säulen auskrystallisirt war (2).

C. Engler (3) hat in Gemeinschaft mit J. Bock auch (4) im pennsylvanischen *Petroleum* das Vorkommen von *Cumol (Pseudocumol)* constatirt. Die bei 170 bis 190° siedenden Antheile des Erdöls wurden zu dem Ende unter wiederholtem Durchschütteln mit einem Gemisch von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure zusammengebracht und endlich der Ruhe überlassen, wodurch sich, manchmal schon nach 1 bis 2 Stunden zwei Schichten bildeten, an deren Grenzen sich Krystalle eines *Trinitrocumols* festsetzten. Diese, welche einen constanten Schmelzpunkt von 167° besafsen, erwiesen sich nichtsdestoweniger als ein Gemenge (richtiger wohl *Molekülverbindung F.*) von *Trinitropseudocumol* (Schmelzpunkt 185°) (5) und *Trinitromesitylen* (Schmelzpunkt 232°), welche Verbindung Sie übrigens auch synthetisch durch Nitriren eines Gemisches von Pseudocumol und

(1) Ber. 1885, 1915. — (2) Vgl. diesen JB. : Radziszewski und Wispek S. 678. — (3) Ber. 1885, 2234. — (4) JB. f. 1883, 1764. — (5) JB. f. 1868, 366 f.

Mesitylen erhielten. Die Spaltung bewirkten Sie durch Umkrystallisiren aus Benzol oder auch derart, dafs Sie die Molekülverbindung mit einer unzureichenden Menge Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzten, wodurch Trinitropseudocumol in Lösung ging, das Mesitylenderivat aber zurückblieb. — Der Gehalt des käuflichen Brennöls an Cumol und *Mesitylen* beträgt etwa 0,2 Proc.; das Cumol liefs sich auch mittelst der Bildung des *Tribrompseudocumols* (1) nachweisen, welches man am besten durch Einwirkung von Brom (100 g, in zweimaliger Behandlung à 50 g) auf die betreffende Fraction (50 g) des Erdöls nach Verdünnen mit dem gleichen Vol. Alkohol erhält, in übrigens der obigen Weise. Man zieht später das Rohproduct mit Aether aus, schüttelt diesen mit Wasser und verdampft den Aether. — Derselbe und J. Levin (2) fanden auch im russisch-*kaukasischen* Petroleum das *Pseudocumol* neben *Mesitylen* auf, ebenfalls in den zwischen 170 und 190° siedenden Fractionen desselben. Die Methode des Nachweises war die obige, sowohl in Gestalt der Trinitroderivate als des Tribromproducts; die Menge betrug nur 0,6 Proc. des rohen Oeles. — Endlich wurde auch das Vorkommen der Cumole im *elsässischen*, *galizischen* und *italienischen* Petroleum nachgewiesen.

E. Edler (3) theilte Einiges mit über Derivate des *Pseudocumols*. Ausgehend vom gewöhnlichen *Pseudocumidin* stellte Er daraus die Acetylverbindung dar, welche Er sodann nitrirte. Das derart gewonnene *Acetpseudocumid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, NHC_2H_3O_{[6]})$ ist in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in weifsen, bei 161° schmelzenden Nadeln. *Mononitroacetpseudocumid* $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, NO_{2[5]}, NHC_2H_3O_{[6]})$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, schwach gelblichen Prismen, die in Aether fast unlöslich sind und bei 193 bis 194° schmelzen. *Mononitropseudocumidin* $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, NO_{2[5]}, NH_{2[6]})$ erscheint aus Alkohol in grofsen, rothen, triklinen Krystallen, aus alkoholi-

(1) JB. f. 1868, 368. — (2) Ber. 1885, 2236. — (3) Ber. 1885, 629.

scher Lösung mit Wasser gefällt in langen hellrothen Nadeln. Es schmilzt bei 46 bis 47°; in Aether ist es sehr leicht löslich. *Mononitropseudocumol* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, NO_{2[5]})$ besteht aus einem schwach gelblichen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Oel, das bei niederer Temperatur zu grofsen derben Prismen erstarrt, die bei 20° schmelzen. Aus dieser Verbindung liefs sich durch Reduction mit Eisenfeilen und Eisessig ein *isomeres Pseudocumidin* erhalten, dem der Darstellung nach die Structurformel $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, NH_{2[5]})$ gegeben wurde. Dasselbe schmilzt bei 36° und giebt gut krystallisirende *Salze;* es lieferte ein *Pseudocumenol* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, OH)$ vom Schmelzpunkt 93°, dessen *Dibrom*derivat $C_6(CH_{3[1]}Br_{[2]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, OH_{[5]}, Br_{[6]})$ aus heifsem Alkohol in langen, bei 148 bis 149° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Durch Reduction des obigen *Mononitroacetpseudocumids* mit Zinn und Eisessig bildet sich kein einfaches Amidoderivat, sondern ein Condensationsproduct der Formel $C_6H(CH_3)_3=[-NH-C(CH_3)=N-]$, das mit 1 Mol. HCl als salzs. Salz zu erhalten war. *Mononitropseudocumidin* gab bei der Reduction *Pseudocumylendiamin* $C_6H[(CH_3)_3, (NH_2)_2]$, welches die Eigenschaften eines o-Diamins zeigte. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht, ziemlich leicht ferner in heifsem Wasser löslich, aus welchem letzteren es in farblosen, bei 90° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die verdünnte Lösung seines chlorwasserstoffs. Salzes färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth.

A. Colson (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Mesitylenderivate,* sowie die *Xylolderivate* sehr ausführlich veröffentlicht. Nachzutragen ist Folgendes. Aehnlich wie aus dem *Monobrommesitylenglycol* $C_6H_2Br[CH_3, (CH_2OH)_2]$ das Bromür $C_6H_2Br[CH_3, (CH_2Br)_2]$ mittelst conc. Bromwasserstoffsäure entsteht, so bildet sich durch längeres Kochen mit (conc.?) Chlorwasserstoffsäure daraus das *Monobrommesitylenglycolchlorür* $C_6H_2Br[CH_3, (CH_2Cl)_2]$. Dieses schmilzt bei 75 bis 76° und verliert an

(1) Ann. chim. phys. [6] 6, 86 bis 135. — (2) JB. f. 1883, 594 f., 872 f.; f. 1884, 534 f., 537 f.

der Luft leicht Chlorwasserstoff. — Oxydirte Er das Monobrommesitylenglycol in alkalischer Lösung mit Permanganat, so erhielt Er eine nicht näher beschriebene Säure (sie schwärzt sich bei 285°, ohne zu schmelzen), welche Er für *Monobromuvitinsäure* $C_6H_2Br[CH_3,(COOH)_2]$ erklärt, deren Constitution zu erweisen Ihm aber nicht gelang. — Von den Xylolen wurden noch Monosubstitutionsproducte (1) bereitet. *o-Xylylbromid* entsteht durch Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur zwischen 140 und 150°; es destillirt unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung bei 217 bis 221°, unter 5 mm bei 170 bis 175°; bei der Verseifung, durch Kochen am Rückflufskühler mit einem grofsen Ueberschufs an Alkalilauge während 10 Stunden, giebt es *o-Xylylalkohol* $C_6H_4(CH_3, CH_2OH)$. Letzterer ist in der Alkalilauge und auch in Wasser löslich, weshalb er aus dem rohen Filtrat durch Hinzufügung von Kaliumcarbonat oder Chlorkalium abgeschieden werden mufs. Er erscheint sodann als ein fester weifser, schwach aromatisch riechender und schwach bitter schmeckender Körper, der bei 34,2° schmilzt, sowie unter 757 mm Druck gegen 217° siedet (2). Nach dem Schmelzen verbleibt er mehrere Tage in Ueberschmelzung. Er löst sich in 100 Thln. kalten, 66 Thln. kochenden Wassers, leichter in Alkohol und Aether; im festen Zustande besitzt er die Dichte 1,08, im flüssigen (bei 40°) 1,023; seine Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch; durch Oxydation mit alkalischem Permanganat liefert er *o-Toluylsäure*. *o-Xylylchlorid* erhielt Er nicht rein; das Product der Einwirkung von conc. Salzsäure auf o-Xylylalkohol lieferte Polymerisationsproducte. — Das in der bekannten Weise (3) aus m-Xylol (4) dargestellte *m-Xylylbromid* siedet nach Ihm zwischen 215 und 220°. Das schon von Gundelach (5) erhaltene *m-Xylylchlorid* (= *Isotolylchlorid*) läfst sich nach Colson auch aus dem obigen m-Xylylalkohol durch Kochen mit Chlorwasser-

(1) Vgl. Radziszewski und Wispek, JB. f. 1882, 411 f. und diesen JB. S. 678 f. — (2) Vgl. das Isomere, JB. f. 1882, 413. — (3) JB. f. 1882, 412. — (4) JB. f. 1878, 385. — (5) JB. f. 1876, 390.

stoffsäure gewinnen. — Colson prüfte ferner die Geschwindigkeit der *Aetherification* von *o*-, *m*- und *p-Xylylenbromid* (1), wobei Er fand, dafs dieselbe für das Metaderivat am gröfsten, sowie für das Paraderivat am kleinsten sei; sowie ferner (bei Anwendung von Amylalkohol), dafs die Aetherification eine bestimmte Grenze erreicht, weil durch das Austreten von Bromwasserstoff neben der Hauptreaction eine umgekehrte Nebenreaction statthat. Diese Grenze ist die gleiche für die drei isomeren Bromüre, sie geht bis zur Bildung von 5 Proc. freier Säure. Die entsprechenden *o*-, *m*- und *p-Xylylenchloride* (2) verhalten sich ähnlich, doch sind sie widerstandsfähiger als die Bromide. Ferner wurde die Einwirkung von Wasser auf die isomeren *Xylylenbromide* untersucht und zwar bei 100° im Rohr; woraus sich ergab, 1) dafs die drei Isomeren hierbei gleichfalls (wie für Alkohole) eine Grenze und zwar gleiche der Zersetzung zeigen, d. h. in dem Sinne, dafs nicht die reciproke Reaction eintrat, sondern die Substanzen sich schwärzten und danach überhaupt nicht mehr reagirten; 2) zeigte das Metaderivat, wie bei der Aetherification, die gröfste Geschwindigkeit der Zersetzung nach der Gleichung: $C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2H_2O = C_6H_4(CH_2OH)_2 + 2HBr$, also unter Bildung der Glycole (3). Die entsprechenden *Xylylenchloride* zersetzten sich in analoger Weise; aber derart, dafs die Grenze der Zersetzung unterhalb derjenigen für die Bromide war. Endlich erhitzte Er auch die Xylylenchloride wie -bromide mit Aether bei 180°, wobei Er folgende bezügliche Gleichung realisirte $C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2(C_2H_5)_2O = C_6H_4(CH_2OC_2H_5)_2 + 2C_2H_5Br$ also die Bildung von *Xylenglycol-Aethyläthern*, welche übrigens nicht näher beschrieben wurden. Es scheint, dafs diese Umwandlung sich ohne Grenze vollzieht. — Der Arbeit sind zum Schlufs noch einige krystallographische Relationen beigegeben und hieran anschliefsend wurde bemerkt, dafs die obigen Isomeren sämmtlich doppelbrechend seien.

(1) JB. f. 1882, 412 f. — (2) JB. f. 1884, 535 (Ortho-), 538 (Meta-); f. 1867, 692 (Para-, dort Dichlorxylol benannt). — (3) JB. f. 1884, 534, 537.

A. Claus und F. Mann (1) haben nach der gewöhnlichen Synthese mittelst Natriums (2) aus *o-Monobromtoluol* und Aethylbromid *o-Methyläthylbenzol* (*o-Aethylmethylbenzol*; *o-Aethyltoluol*) erhalten. Zur Darstellung löst man gleiche Theile Bromtoluol und Aethylbromid in der fünffache Menge Aether und fügt allmählich Natrium in dünnen Scheiben hinzu, wonach in kurzer Zeit die Reaction beginnt, welche später durch Abkühlung zu mäfsigen ist. Das in üblicher Weise gereinigte und rectificirte Einwirkungsproduct liefert das neue Methyläthylbenzol in Gestalt eines bei 158 bis 159° (uncorr.) siedenden farblosen Oeles, dessen specifisches Gewicht gleich 0,8731 bei 16° beträgt. Bei — 17° erstarrt es nicht; mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil von 1,4 spec. Gewicht 4 Theilen Wasser) oxydirt, liefert es neben mit Nitroproducten o-Toluylsäure, mit Chromsäure hauptsächlich Kohlensäure neben geringen Mengen von Terephtalsäure. Durch Permanganat entstand keine Phtalsäure, sondern neben grofsen Mengen Kohlensäure sehr geringe von *Terephthalsäure.* Letztere konnte nicht von einer Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs herrühren, da nach der äufserst vorsichtigen Reindarstellung desselben das gleiche Resultat erschien. Sie fanden zudem, dafs sich aus dem Aethyltoluol bald mehr bald weniger Terephtalsäure bilde, je nachdem (in verdünnterer Lösung) langsamer oder (in concentrirter Lösung) rascher oxydirt worden war.

R. D. Silva (3) besprach die Eigenschaften einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe. *Isopropylbenzol* (4), welches nach Liebmann (5) identisch mit *Cumol* ist und das Er mittelst Isopropyl- als auch Propylchlorid aus Benzol erhielt (6), siedet zwischen 151 und 152° und besitzt die Dichte D_0 = 0,8776 und D_{25} = 0,8577. *Diisopropylbenzol* $C_6H_4[-CH(CH_3)_2]_2$

(1) Ber. 1885, 1121. — (2) Fittig, JB. f. 1868, 435. — (3) Bull. soc. chim. [2] 43, 317. — (4) JB. f. 1878, 384; f. 1882, 956. — (5) JB. f. 1880, 443. — (6) Unter Hinzufügung von Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts: JB. f. 1877, 320; f. 1884, 528.

ensteht als Nebenproduct bei der obigen Operation und zwar wahrscheinlich, je nach Anwendung des Propyl oder Isopropylchlorids, in zwei *isomeren* Modificationen. Das aus letzterem dargestellte (α-) siedet bei 202°, während das isomere (aus Propylchlorid; β-) bei 206° sieden würde. — *Isopropyltoluol* (1) von Ihm mittelst Isopropylchlorid aus Toluol (2) gewonnen, siedet nach Ihm zwischen 172 und 173°. — Läfst man normales Propylchlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so erhält man ein *Propyltoluol*, welches seinem Siedepunkte nach (180 bis 182°) sowohl mit Cymol (3) als auch mit dem Isopropyltoluol isomer ist. Auch bei dieser Reaction, wie bei der für die Darstellung des Isopropyltoluols entsteht ein Nebenproduct, welches aber anscheinend *nicht* Diisopropyltoluol, sondern das obige Diisopropylbenzol ist. — Da das oben abgehandelte *Isopropylbenzol* nach Silva auch mittelst *Allylchlorid* aus Benzol (und Aluminiumchlorid) entstehen soll, so erinnerten P. Wispek und R. Zuber (4) daran, dafs Sie im Gegentheil früher (5) erwiesen haben, es sei der hiernach entstehende Körper normales *Propylbenzol*. — Demgegenüber theilte aber R. D. Silva (6) mit, dafs Er nicht unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie Jene (mit flüssigem Allylchlorid unter Kühlung), sondern derart operirt habe, dafs Er Allylchlorid in Dampfform durch das Gemenge von Benzol und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade bei 70° leitete. Die Ingredienzien waren auf zwei Ballons vertheilt, von denen der erste enthielt : 250 g Benzol + 18 g Chloraluminium, der zweite 80 g Benzol + 8 g Chloraluminium. Zu beiden Ballons wurden im Ganzen 18 g Allylchlorid verbraucht.

K. E Schulze (7) fand das sogenannte 1, 2, 4, 5 *Durol* : $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, CH_{3[5]})$ auf in den zwischen 170 und

(1) JB. f. 1880, 446 f., 447 f.; f. 1881, 355 f.; f. 1882, 416 f. (m-Cymol). — (2) Unter Hinzufügung von Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts: JB. f. 1877, 320; f. 1884, 528. — (3) JB. f. 1873, 361 ff. — (4) Bull. soc. chim. [2] **43**, 588. — (5) JB. f. 1883, 542. — (6) Bull. soc. chim. [2] **43**, 588 f. — (7) Ber. 1885, 3032.

210° siedenden Antheilen des *Steinkohlentheeröls*. Diese Fraction (1500 ccm) behandelte Er derart, daſs Er sie zunächst mit schwach verdünnter, dann mehr und mehr concentrirter und endlich mit rauchender Schwefelsäure von 50 Proc. Anhydrid-Gehalt der Reihe nach etwa 10 Minuten hindurch kräftig schüttelte, absetzen lieſs, die Säure abzog und diese mit Wasserdampf destillirte. Derart gewann Er aus dem letzten Destillationsproduct ein Oel, welches sogleich Blättchen abschied, die sich durch Abkühlen noch vermehrten und die nach dem Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung und Eigenschaften des bekannten Durols (aus Pseudocumol) zeigten.

O. Jacobsen und E. Schnappauf (1) theilten Darstellung und Eigenschaften einiger *Durolderivate* mit. Trägt man gepulvertes *Durol* allmählich in die $2^1/_2$ fache Menge von eiskalt gehaltenem Schwefelsäurechlorhydrin ein, so entsteht als Hauptproduct *Durolsulfochlorid*, daneben *Sulfodurid* sowie etwas *Durolsulfosäure*. Letztere läſst sich aus der Masse nach vorsichtigem Versetzen mit Eisstückchen und Wasser absaugen und mit überschüssiger Natronlauge sodann als Salz ausfällen, dessen heiſse verdünnte Lösung mit Chlorbaryum das sehr schwer lösliche Baryumsalz abscheidet. Das Natriumsalz kann man auſserdem aus dem Gemenge von Sulfodurid und Durolsulfochlorid derart gewinnen, daſs man dasselbe in wenig Alkohol auflöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, Wasser hinzufügt und erkalten läſst. Derart scheidet sich ein Gemenge von durolsulfos. Natrium und Sulfodurid aus, welches letztere demselben mittelst Aether entzogen werden kann. Die *Durolsulfosäure* $C_{10}H_{13}SO_3H$ ist in Wasser leicht, jedoch schwer löslich in mäſsig verdünnter Schwefelsäure, weshalb sie aus der wässerigen Lösung durch conc. Schwefelsäure zur Fällung gebracht werden kann. Das *Natriumsalz* $C_{10}H_{13}SO_3Na$ erhält man aus heiſsem Wasser in rhombischen Blättern; das *Kaliumsalz* $C_{10}H_{13}SO_3K$ in gleicher Weise und von gleicher Form. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$

(1) Ber. 1885, 2841.

fällt aus der heifsen Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum in kleinen Schuppen oder rhombischen Blättchen aus, die auch in heifsem Wasser sehr schwer löslich sind. Das *Kupfersalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu$ (aus dem Natriumsalz durch Kupfersulfat) zeichnet sich wie das Baryumsalz durch seine Schwerlöslichkeit selbst in heifsem Wasser aus. Es krystallisirt gut in hellblauen, sechseckigen Tafeln. *Durolsulfochlorid* $C_{10}H_{13}SO_2Cl$ läfst sich aus dem obigen Gemenge von diesem mit Sulfodurid derart trennen, dafs man das Ganze in wenig warmem Alkohol auflöst, die Lösung sofort auf 0° abkühlt, den entstandenen Krystallbrei absaugt, mit wenig kaltem Alkohol wäscht und so lange aus warmem Aether umkrystallisirt, bis die Krystalle (das Sulfochlorid) in wässerigen Alkalien sich völlig klar auflösen (das Sulfodurid verbleibt in den Mutterlaugen). Dieses Durolsulfochlorid zeigt sodann glasglänzende spröde Prismen, die bei 99° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer, in warmem sowie auch in Aether leicht löslich sind. Behandelt man ihre alkoholische Lösung mit Ammoniak, so erhält man *Durolsulfamid* $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, welches aus Alkohol in langen, bei 155° schmelzenden Prismen krystallisirt, die von Aether schwer, von heifsem Wasser ziemlich leicht aufgenommen werden. Das obige *Sulfodurid* $(C_{10}H_{13})_2SO_2$ bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als langstrahlig krystallinische Masse zurück, die derart in lange Prismen umzuwandeln ist, dafs man sie in Alkohol löst, bis zur Trübung mit Wasser versetzt und nunmehr langsam verdunsten läfst. Der Körper schmilzt bei 37°, läfst sich, aber nur im luftverdünnten Raum, ohne Zersetzung destilliren und wird durch conc. Salzsäure bei 200° in Durol neben Schwefelsäure verwandelt. Schmilzt man durolsulfos. Natrium kurze Zeit und bei hoher Temperatur mit Kaliumhydroxyd, so erhält man neben etwas der unten zu beschreibenden Oxydurylsäure *Durenol* $C_{10}H_{13}-OH$, welches lestztere aus der kalt gehaltenen Lösung der Schmelze durch Versetzen mit Salzsäure gefällt wird. Dasselbe krystallisirt aus warmem Alkohol in grofsen flachen, bei 117° schmelzenden Prismen, die schon bei dieser Temperatur zu sublimiren beginnen (in zarten Blättchen) sowie

mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind; sie sieden bei 249 bis 250°. Das hieraus durch Bromiren in Eisessig-Lösung erhaltene *Monobromdurenol* $C_{10}H_{12}Br-OH$ krystallisirt aus heifsem verdünntem Alkohol in langen glasglänzenden, bei 118° schmelzenden Prismen, die in Wasser unlöslich sind und daher hiermit aus dem Rohproduct gefällt werden. *Mononitrodurenol*, mittelst gewöhnlicher Salpetersäure bei 0° dargestellt, läfst sich aus der Lösung durch Versetzen mit Eis, Lösen der abgeschiedenen weichen gelben Masse in Aether, Ausschütteln dieser Lösung mit kohlens. Ammon und Fällen der alkalischen Masse durch Salzsäure gewinnen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol erscheint sodann die Verbindung als hellgelbe, bei 130° schmelzende Masse, die in Wasser nicht, leicht löslich jedoch in Alkohol, Alkalien oder Alkalicarbonaten ist. Schmilzt man das Durenol anhaltend, aber bei nicht sehr hoher Temperatur, mit Kalihydrat, so erhält man fast ausschliefslich *Oxydurylsäure* $C_6H(COOH_{[1]}, OH_{[2]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, CH_{3[6]})$, welche aus dem *Calciumsalz* $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca . 2H_2O$ (kleine glasglänzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen) zweckmäfsig abgeschieden wird. Sie ist in kaltem Wasser nicht, in heifsem sehr wenig löslich; aus diesem scheidet sie sich in krystallinischen Flocken, aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln aus, die bei 148° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Ihre Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend blau, ihre löslichen Salze geben jedoch mit letzterem einen schmutzig braunen Niederschlag. Wird die Säure auf 190 bis 200° mit Salzsäure erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure und *Pseudocumenol* (1) vom Schmelzpunkt 85 bis 88°.

O. Wallach (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die *Terpene* aus ätherischen Oelen fortgesetzt. Zum Vergleich des *Cinens* (4) mit dem *Hesperiden* (5), welche beide Tetrabromide

(1) Vgl. Edler, diesen JB. S. 681. — (2) Ann. Chem. **227**, 277 bis 302. — (3) JB. f. 1884, 543 : Cynen aus Wurmsamenöl. — (4) In Uebereinstimmung mit Flückiger (Pharmacognosie) nunmehr so benannt, statt Cynen. — (5) JB. f. 1873, 369.

bilden, wurde eine krystallographische Untersuchung (von Hintze) angestellt, aber zunächst constatirt, daſs die Verbindungen nicht Substitutions- sondern Additionsproducte des Terpens seien, also der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ gemäſs zusammengesetzt. *Hesperidentetrabromid* schmilzt bei 104 bis 105°, das *Cinentetrabromid*, wie schon erwähnt (1), bei 125 bis 126°; ersteres krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch mit dem Axenverhältniſs : a : b : c = 0,50840 : 1 : 0,42820 und den Flächen : $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\acute{P}\infty$, $+ P/2$, $- P/2$, $+ \check{P}2/2$, $\infty\check{P}2$, $\infty\check{P}5$. Die Normalenwinkel betragen : 111 : 100 = 52°15′; 111 : 010 = 71°52′; 122 : $\bar{1}\bar{2}2$ = 61°58′. Demgegenüber zeigt das Cinentetrabromid, welches rhombisch ist, folgende Verhältnisse : a : b : c — 0,52380 : 1 : 0,44948; Flächen : $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\check{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, P, $\infty\check{P}4$; die Normalenwinkel betragen : 101 : $\bar{1}01$ = 81°16′; 111 : 100 = 51°57′, 111 : 010 = 71°10′. Niemals wurde an diesen Krystallen eine hemiëdrische Ausbildung bemerkt. Identisch mit diesem Cinentetrabromid zeigte sich eine aus amerikanischem *Terpentinöl*, das zuvor einige Stunden hindurch auf 250 bis 270° erhitzt worden war (und zwar aus den danach zwischen 175 und 185° siedenden Antheilen), dargestellte Verbindung, welche wie die unten zu beschreibenden Terpentetrabromide allgemein in folgender Art dargestellt wurde. Man bringt in einen durch Eis oder Wasser zu kühlenden Kolben 1 Vol. Terpen, welches mit 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether verdünnt ist, läſst vorsichtig (unter Vermeidung gröſserer Temperaturerhöhung) 0,7 Vol. Brom hinzutröpfeln, gieſst die Masse in eine Krystallisirschale, bringt nach ein bis zwei Stunden die ausgeschiedenen Krystalle auf einen mit Glaswolle verschlossenen Trichter und läſst jene auf porösen Platten abtrocknen. Endlich krystallisirt man die event. durch Alkohol noch abzuwaschende Substanz aus Aether um. — Ein *isomeres Terpentetrabromid* entstand jedoch auf die Art aus *Terpentinöl*, wenn Er dieses zunächst dadurch invertirte, daſs Er 100 g Oel mit 25 g Schwefelsäure von 1,64 spec. Gewicht und 25 g Alkohol

(1) JB. f. 1884, 546.

auf dem Wasserbade einen Tag lang erhitzte, das Product sodann mit Wasser und Alkali wusch, über festem Kali trocknete, rectificirte und die um 175° oder besser zwischen 180 und 190° siedenden Antheile bromirte. Die derart erhaltenen Krystalle scheinen keinen constanten Schmelzpunkt zu besitzen, obschon ihre Analyse auf ihre Reinheit schliefsen liefs. Vgl. unten Terpinolentetrabromid. — Behandelte Er indefs das *Terpentinöl* mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure (je unter Zusatz von Alkohol), so erhielt Er eine Substanz, aus welcher Brom das obige Cinentetrabromid bildete; dieses entstand ferner aus dem *Terpendichlorhydrat* $C_{10}H_{16} . 2HCl$, wenn Er aus diesem das Terpen durch Erhitzen mit Anilin bis zum Sieden zurückbildete, das sodann nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wesentlich zwischen 180 und 185° destillirte, und die bei dieser Temperatur übergehenden Antheile mit Brom bearbeitete. — Aus *Fichtennadelöl* liefs sich durch Erhitzen auf 250 bis 270° wie aus Terpentinöl ein um 180° siedendes Destillat gewinnen, das Cinentetrabromid bildete. Das aus dem vorher nicht erhitzten Oel, durch Rectification für sich zu erhaltende, bei 175 bis 180° Siedende gab ein Bromproduct, welches sich mit dem *Hesperidentetrabromid* identisch erwies. — *Wachholderöl*, *Eucalyptusöl*, *Macisöl* und *Salbeiöl* lieferten für sich kein festes Bromproduct, sondern erst dann, wenn die Oele auf 250 bis 270° zunächst erhitzt worden und später das um 180° Destillirende für die Bromirung verwendet war. Das Bromderivat zeigte sich dann mit dem *Cinentetrabromid* identisch. *Pommeranzenschalenöl* besteht dagegen zum gröfsten Theil aus *Hesperiden* (Siedepunkt 175 bis 176°), aus welchem das obige Tetrabromid leicht zu erhalten ist. Indefs läfst sich auch aus diesem Oel durch Erhitzen in obiger Weise ein etwas höher siedendes Product gewinnen, welches mit Brom in Cinentetrabromid überging; ferner auch mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung ein *Terpendichlorhydrat* $C_{10}H_{16} . 2HCl$, welches (Schmelzpunkt 49 bis 50°) von dem gewöhnlichen aus Terpentinöl nicht zu unterscheiden war und das wie dieses (siehe oben) mit Anilin erhitzt, gewaschen, rectificirt und bromirt *Cinentetrabromid* lieferte. Das *Citren*

(Siedepunkt 175 bis 180°) aus *Citronenöl* ist mit dem *Hesperiden* identisch, da das gleiche Bromproduct daraus zu erhalten ist; aufserdem enthält aber das Oel noch ein mit *Terpentinöl* sich gleich verhaltendes Terpen (Siedepunkt unter 170°). Aus *Bergamottöl* liefs sich ebenfalls *Hesperiden* gewinnen (Siedepunkt 175 bis 180°) sowie ferner ein bei 180 bis 190° siedender Antheil, der nach dem Erhitzen für sich neben hochsiedenden Condensationsproducten auch eine Fraction (bis 190°) gab, aus dem Cinentetrabromid erhalten werden konnte. Das *Carven* des *Kümmelöls* ist mit *Hesperiden* identisch und das Gleiche gilt von dem Terpen des *Dillöls* und des *Erigeronöls* (1). Das *Kautschin* (2) des *Kautschuks* ist identisch mit dem *Cinen*, liefert demzufolge Cinentetrabromid; das *Isopren* (3), oder vielmehr das durch Erhitzen auf 250 bis 270° daraus erhaltene *Diisopren* (4) (Siedepunkt gegen 180°) ist es gleichfalls, ebenso das zwischen 180 und 185° destillirende Product des *Campheröls*.

Derselbe (5) theilte in einer weiteren Abhandlung, anschliefsend an obige Untersuchungen, Seine Erfahrungen über das *Camphen* und dessen Bildungsweise mit. Letzteres stellte Er aus Bornylchlorid (6), welches selbst aus *Borneol* bereitet (7) wurde, sowie dieses auf folgende Weise dar, wonach die Vorschriften von Jackson und Menke (8) sowie Immendorff (9) eine entsprechende Modification erlitten. Je 50 g Campher werden in einem geräumigem Kolben in 500 ccm Alkohol von 96 Proc. gelöst und am Rückflufskühler allmählich mit 60 g Natriumscheibchen (durch das Kühlrohr) versetzt. Die Reaction geht unter Wärmeentbindung vor sich, welche weder unterstützt noch herabgedrückt werden darf. Um letzteres zu verhindern, bringt man zum Schlufs etwas Wasser (50 g) unter Umschütteln hinzu; danach giefst man in 3 bis 4 Liter Wasser aus und krystallisirt das sich abscheidende Borneol aus Petroleumäther

(1) JB. f. 1882, 1180. — (2) JB. f. 1860, 495 (Caoutchin); f. 1879, 576. — (3) JB. f. 1879, 577. — (4) Daselbst. — (5) Ann. Chem. **230**, 225 bis 272. — (6) Vgl. Kachler, JB. f. 1878, 646. — (7) Vgl. daselbst. — (8) JB. f. 1883, 1000. — (9) JB. f. 1884, 1065

um. Der reine Körper schmilzt nach Ihm bei 206 bis 207° (1), den geläufigen Angaben entgegen. Mit gleichen Thln. Brom in Lösung von Petroleumäther (12 Thln.) zusammengebracht, entsteht nicht das von Kachler (2) beschriebene Bromid $C_{10}H_{17}Br$, sondern das *Bromür* $C_{10}H_{18}O . Br_2$, wahrscheinlich neben der Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2 . Br_2$, welche beide Producte ein in schönen rothen Blättern oder Nadeln krystallisirendes Gemisch bilden, das nicht getrennt wurde. [Wie Er fand, giebt auch das *Cineol* neben dem bereits beschriebenen Bromadditionsproduct (3) auch dasjenige der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2 . Br_2$.] Unter Petroleumäther oder auch für sich im Rohr aufbewahrt, zerfallen diese rothen Krystalle allmählich zu einem weifsen Krystallpulver, einer *Bromwasserstoff*verbindung des Borneols der Formel $(C_{10}H_{18}O)_2 . HBr$, welche letztere auch direct mittelst Einleiten von Bromwasserstoffgas in Borneol, das in Petroleumäther gelöst ist, erhalten werden kann. Dasselbe ist sehr unbeständig und wird schon durch Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zu Borneol zerlegt. Das entsprechende *Jodhydrat* $(C_{10}H_{18}O)_2 . HJ$ des letztern entsteht analog dem Bromhydrat mittelst gasförmigen Jodwasserstoffs. Das *Bornylchlorid* [*Borneolchlorid* von Kachler (4)] bereitete Er derart, dafs Er 60 g Phosphorpentachlorid mit 80 ccm möglichst niedrig siedenden Petroleumäthers (in einem Kolben unter Schwefelsäureverschlufs) übergofs und allmählich 45 g Borneol in Antheilen von 5 bis 8 g hinzubrachte. Die Reaction vollzieht sich in einer halben Stunde. Vom überschüssigen Chlorphosphor wird sodann die klare Lösung abgegossen, zu dieser Wasser gefügt und im Scheidetrichter wiederholt mit diesem, endlich unter Zusatz von etwas Alkohol und wiederum Wasser durchgeschüttelt. Aus dem Petroleumäther krystallisirt sodann in einer flachen Schale das Bornylchlorid aus. Dieses zerlegt man in *Camphen* (5) am besten mittelst Anilin (gleiche Thle.) unter Erwärmen bis zum Siedepunkte

(1) Vgl. Plawmann, JB. f. 1874, 537 (Borneo-Campher). — (2) JB. f. 1878, 646 f. — (3) JB. f. 1884, 545 (dort Cyneol genannt). — (4) JB. f. 1878, 646. — (5) Daselbst.

des letzteren, wobei dieses in das Chlorhydrat übergeht, welches später mit verdünnter Salzsäure von dem Camphen entfernt wird. Der Kohlenwasserstoff läſst sich aus der Rohmasse mit Wasserdampf destilliren; später wird er nach dem Schmelzen durch Digestion mit festem Alkali getrocknet und fractionirt. Er zeigt sodann den Siedepunkt 160 bis 161° und den Schmelzpunkt 48 bis 49°. Durch Erhitzen auf 250 bis 270° wird er zersetzt, ebenso durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink und verdünnter Schwefelsäure (1 : 1). *Monobromcamphen* $C_{10}H_{15}Br$ entsteht, wenn man eine Auflösung von 1 Thl. Camphen in 4 Thln. Alkohol und 4 Thln. Aether mit Brom (1 Mol.) tropfenweise versetzt; dasselbe wird zunächst (nach Abdestilliren der aus dem Wasserbad flüchtigen Theile) durch Kochen mit alkoholischem Natrium sowie darauf folgende Destillation mit Wasserdampf gereinigt, sodann vorsichtig destillirt, wobei es unter partieller Zersetzung um 235° übergeht. — Der *Borneen* (1) genannte Kohlenwasserstoff ist nach Wallach kein einheitliches Product; es scheint ein Gemenge von Camphen und Cymol zu sein. — Die Angaben von Atterberg (2) über das *Sylvestren* aus schwedischem Terpentinöl fand Er bestätigt. Er fügte eine Vorschrift hinzu, das *Sylvestrendichlorhydrat* $C_{10}H_{16} . 2HCl$ (3) zur Sommertemperatur leicht in fester Form zu erhalten, darin bestehend, daſs man das noch halbflüssige Oel auf Tellern ausbreitet, welche vorher mit fester Kohlensäure abgekühlt waren. Die um 180° siedenden Antheile des *schwedischen Terpentinöls* enthalten *Dipenten* (4) (am *Tetrabromid*, Schmelzpunkt 123 bis 124°, erkannt). — Auch in dem von Tilden (5) untersuchten *russischen Terpentinöl* fand Wallach *Dipenten* (Siedepunkt 180 bis 183°), sowie *Sylvestren* (2) neben den von Jenem darin nachgewiesenen Körpern, wonach schwedisches und russisches Terpentinöl die gleichen Bestandtheile zeigen. — Auch über *Terpinhydrat* $C_{10}H_{20}O_2 . H_2O$ verbreitete Er sich, welches Er

(1) JB. f. 1872, 474. — (2) JB. f. 1877, 376. — (3) Von Wallach offenbar fälschlich, Sylvestrendichlorid benannt. — (4) Gleich Cinen; siehe oben und JB. f. 1884, 546. — (5) JB. f. 1878, 389.

nach der Vorschrift von Hempel (1) darstellte. Er fand, entgegengesetzt den geläufigen Angaben, dafs Terpinhydrat bei 116 bis 117° schmilzt. Im Destillirkolben erhitzt, verwandelt es sich zunächst in *Terpin* (2), welches sodann bei 258° (corr.) übergeht (Schmelzpunkt 102° oder auch 104 bis 105°). Uebergiefst man das Terpinhydrat (5 g) mit conc. Jodwasserstoffsäure (20 ccm von sp. G. 1,96) und schüttelt durch, ohne zu erwärmen, so erhält man in kurzer Zeit eine krystallinische Abscheidung von *Terpinjodür* $C_{10}H_{18}J_2$, welches nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther (in welchem Terpinhydrat unlöslich ist) glasglänzende, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodabscheidung leicht zersetzliche Prismen zeigt. Diese Verbindung ist identisch mit dem *Jodwasserstoff-Cynen* (3) (Schmelzpunkt 78°); die von Oppenheim (4) darüber bestehenden Angaben, der sie aus Terpinhydrat mit Jodphosphor darstellte, sind hiernach zu corrigiren. — Das von List (2) so benannte *Terpinol* konnte Wallach auf dem von Ersterem angegebenen Wege nicht gewinnen (5). Vielmehr ergab es sich, dafs beim Erhitzen während einer Stunde mit (100 g) verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Wasser) das *Terpinhydrat* (25 g) ein harziges Product lieferte, aus welchem durch Destillation mit Wasserdampf ein Oel gewonnen werden konnte, das aus zwei Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$: *Terpinen* (aus der Fraction 179 bis 182°) und *Terpinolen* (aus der Fraction 185 bis 190°), sowie aus einer Verbindung $C_{10}H_{18}O$ bestand. Letztere wurde sowohl von Tilden (6) als auch Flawitzky (7) beobachtet, aber von diesen Beiden mit Terpinol identificirt, während sie nach Wallach einen neuen Körper : *Terpineol* repräsentirt. Aehnliche Resultate wurden mittelst 20procentiger Phosphorsäure erhalten, jedoch bei Anwendung von 50 ccm der letzteren auf 25 g

(1) JB. f. 1876, 574, Anm. (3). — (2) List, JB. f. 1847 u. 1848, 725 f. — (3) JB. f. 1884, 545. — (4) JB. f. 1862, 458. — (5) Siehe auch Oppenheim, JB. f. 1862, 460. — (6) JB f. 1878, 638; lies daselbst Z. 1 v. u. statt $C_{30}H_{18}=O_2=C_{10}H_{18}$ die Formel $C_{10}H_{18}=O_2=C_{10}H_{18}$. — (7) JB. f. 1879, 567.

Terpinhydrat entstand ausschliefslich Terpineol. Letzteres war auch das Hauptproduct von der Behandlung von Terpinhydrat (25 g) mit Eisessig (50 g), während Kaliumdisulfat damit (in den gleichen Verhältnissen, aber beim Erhitzen auf 190 bis 200° während einer halben Stunde) wesentlich *Dipenten* (Siedepunkt 180 bis 182°) bildete. Von den obigen Körpern hat das *Terpinen* den gleichen Siedepunkt (= 179 bis 182°) wie das Dipenten, darf aber mit diesem des gleich zu beschreibenden Verhaltens gegen Chlorwasserstoff und Brom wegen nicht identificirt werden; es hat das spec. Gewicht 0,855, besitzt einen citronenähnlichen Geruch und verharzt sich beim Aufbewahren sehr rasch. Bei der Behandlung mit Salzsäure in ätherischer Lösung entsteht ein flüssiges Product, das in einer Umgebung von fester Kohlensäure zwar erstarrt, aber dann wieder in eine flüssige Form übergeht, aus der nur wenig des von Tilden (1) so benannten *Terpentinöldichlorhydrats* $C_{10}H_{18}Cl_2$ sich abschied (Schmelzpunkt 50°). Versetzt man das in Aether-Alkohol gelöste Terpinen mit Brom, so erhält man ein mittelst Wasserdampf überzudestillirendes Oel, welches bei der trocknen Destillation sich zersetzt. Demgegenüber giebt das *Dipenten* (= *Cinen*) in ätherischer Lösung mit Salzsäure nach glatter Reaction das obige *Dichlorhydrat* vom Schmelzpunkt 50°, sowie mit Brom in obiger Weise ein Tetrabromid, das mit dem oben S. 690 beschriebenen *Cinentetrabromid* $C_{10}H_{16}Br_4$ identisch ist (Schmelzpunkt 125°). — *Terpinolen* siedet zwischen 185 und 190° und giebt bei der Bromirung *Terpinolentetrabromid*, welches sich identisch mit dem oben aus invertirtem Terpentinöl dargestellten erwies. Es schmilzt bei 112 bis 113° und krystallisirt aus Aether in Tafeln, die nach Hintze monoklin sind. a : b : c = 0,79678 : 1 : 0,98522; β = 65°23'. Beobachtete Flächen: (001) 0P, (100) ∞P∞, (010) ∞P∞, (11$\bar{1}$) ∞P, (11$\bar{1}$) + P, (10$\bar{1}$) + P∞; Winkel : 001 : 100 = 65°23', 001 : 110 = 70°17', 001 : $\bar{1}$11 = 71°21', 001 : $\bar{1}$01 = 66°40', 110 : 010 = 54°5', $\bar{1}$11 : 010 = 53°49'. Die Krystalle sind tafelförmig nach der

(1) JB. f. 1878, 639.

Basis, die Flächen sind nicht gestreift, aber zuweilen gekrümmt; sie besitzen keine deutliche Spaltbarkeit, die Doppelbrechung ist sehr stark. Im Uebrigen ist das Tetrabromid sehr unbeständig; schon beim längeren Aufbewahren werden seine Krystalle opak, die nunmehr schon bei 100° zu schmelzen beginnen. — *Terpineol,* die von Wallach benannte Verbindung $C_{10}H_{18}O$, siedet nach Ihm bei 215 bis 218° (1) und stellt sie eine dicke, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch vor, welche, wie oben schon erwähnt, mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus diesem Terpineol wird in ätherischer Lösung leicht das *Chlorid* $C_{10}H_{18}Cl_2$ vom Schmelzpunkt 50° [*Terpentinöldichlorhydrat* (2)] gewonnen, sowie mit wässeriger Jodwasserstoffsäure das oben beschriebene *Jodür* [*Terpinjodür* = *Jodwasserstoff-Cynen* (3)] vom Schmelzpunkt 77°. Erhitzt man das Terpineol mit Kaliumdisulfat auf 200°, so tritt Wasser aus unter Bildung von *Dipenten* (oben) und dieses entsteht auch aus ersterem durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; wird es jedoch mit dieser (oder auch sehr verdünnter Salzsäure) bei gewöhnlicher Temperatur nur hingestellt, so wird im Gegentheil Wasser aufgenommen, unter Entstehung von *Terpinhydrat.* Wie aus Dipenten, so konnte auch aus Terpineol in ätherischer Lösung mit Brom *Dipententetrabromid* = Cinentetrabromid (s. oben; Schmelzpunkt 125°) erhalten werden : aus welchen Versuchen hervorgeht, daſs der Körper als ein Hydroxylderivat des Dipentens = $C_{10}H_{17}$–OH, mithin als *Terpinylalkohol,* zu betrachten wäre. Zum ferneren Nachweis des Vorhandenseins eines Hydroxyls im Terpineol wurde das Verhalten desselben gegen *Carbanil* geprüft, welches beim einfachen Mischen damit zu gleichen Theilen und Hinstellen der Masse während einiger Tage Krystalle bildet, die nach dem Waschen mit kaltem Petroleumäther und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol sich als *Phenyl-Terpinylurethan* $CO(NHC_6H_5, OC_{10}H_{17})$ erwiesen. — *Terpin* $C_{10}H_{20}O_2$ dürfte in Folge wohl als ein Glycol : $C_{10}H_{18}$

(1) Vgl. Tilden, JB. f. 1878, 638. — (2) Daselbst, 639 und JB. f. 1879, 572 f. — (3) JB. f. 1884, 545.

$(OH)_2$ betrachtet werden und das sogenannte *Terpentinöldichlorhydrat* $C_{10}H_{18}Cl_2$ (1) als das hiervon sich ableitende Chlorür d. h. *Terpinchlorür*. — Die in der gesammten Arbeit abgehandelten, beziehungsweise bis jetzt bekannten *Terpene* theilt Wallach schliefslich in zwei Gruppen ein, die correspondirende Siedepunkte zeigen, aber wesentlich in ihrem Verhalten gegen Brom als isomer erscheinen :

I.	II.
Pinen; Siedep. 159 bis 161°.	*Camphen*; Siedep. 160 bis 161°, fest.
Sylvestren; Siedep. 173 bis 175°.	*Limonen*; Siedep. 175°.
Terpinen; Siedep. 179 bis 182°.	*Dipenten (Cinen)*; Siedep. 180 bis 182°.
	Terpinolen; Siedep. 185 bis 190°.

Von diesen Körpern geben die drei letzteren krystallisirende Tetrabromide.

In Bezug auf die Abhandlung von W. A. Tilden (2) über die Wirkung der Wärme auf *Terpene*, welche nunmehr auch in ein französisches Journal (3) übergegangen ist, bemerkte Berthelot (4), dafs diese Untersuchungen Seine (5) schon vor mehr als 15 Jahren ausgesprochene Ansicht über die Constitution *aromatischer Kohlenwasserstoffe* bestätige, wonach denselben resp. den *Terpenen* keine besondere Constitution zukomme, sondern sie Abkömmlinge der Fettkohlenwasserstoffe seien, resp. Abkömmlinge des Kohlenwasserstoffs C_5H_8 (*Isopren?*) (2). Letzteren habe Er selbst seinerzeit synthetisch aus *Propylen* und *Acetylen* nach der Gleichung : $C_3H_6 + C_2H_2 = C_5H_8$ erhalten und sein Schüler Bouchardat habe (6) ein Terpen : das *Terpilen* direct aus dem Isopren (7) durch Condensation dargestellt. Zu gleicher Zeit erinnerte Er an Seine (8) Synthese des *Benzols* aus Acetylen.

L. Pesci (9) setzte Seine (10) Untersuchungen über das *Phellandren* abermals (11) fort. Für das *Additionsproduct*

(1) JB. f. 1878, 639. — (2) JB. f. 1884, 550 f. — (3) Ann. chim. phys. [6] **5**, 120. — (4) Daselbst, 136. — (5) JB. f. 1866, 517, 546; f. 1867, 590. — (6) JB. f. 1875, 389. — (7) JB. f. 1860, 495. — (8) JB. f. 1858, 215; f. 1866, 538. — (9) Ann. chim. med. farm. [4] **2**, 26. — (10) JB. f. 1884, 547. — (11) JB. f. 1883, 1424.

$C_{10}H_{16}.N_2O_3$ corrigirte Er den Schmelzpunkt, wonach dieser nunmehr 94° (statt 87°) ist und führte Er aus, daſs der Körper linksdrehend sei; $(\alpha)_D = - 183,50$. Behandelt man denselben mit nascirendem Wasserstoff, so bildet er ein Diamin: *Phellandrendiamin* $C_{10}H_{16}(NH_2)_2$; wodurch man zur Ueberzeugung kommt, daſs man dem Additionsproduct die Formel $C_{10}H_{16}(NO, NO_2)$ zu geben, demnach als *Mononitronitroso-Phellandren* aufzufassen hat. Zur Bereitung des Diamins verfährt man im Uebrigen derart, daſs man das Nitroproduct mit Alkohol bis zu einem dicken Brei zusammenmischt, sodann etwa 10 Vol. Eisessig hinzufügt und endlich in kleinen Antheilen Zinkstaub einrührt. Die Masse muſs sodann gekühlt und muſs mit Eintragen des letzteren so lange fortgefahren werden, bis keine Reaction mehr eintritt. Sodann wird erhitzt, anfangs bei 40 bis 45°, danach allmählich bis 90° während einer Stunde, wobei eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statthat; nunmehr mit viel Wasser verdünnt, das Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat nach Hinzufügung von etwas Salzsäure auf ein kleines Volum mittelst des Wasserbades gebracht, mit Kali im Ueberschuſs versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat endlich ist mit Salzsäure zu neutralisiren, zur Trockne zu verdampfen; das trockene Salz mit wenig Wasser aufzunehmen, alkalisch zu machen und mit Aether auszuschütteln, zu welchem Auszug man Kali im groſsen Ueberschuſs hinzufügt. Dieses scheidet das Diamin in Form eines bräunlich gefärbten, noch Ammoniak enthaltenden Oeles ab, welches Ammoniak man auf die Art entfernt, daſs man in das Oel Kohlensäure einleitet und die entstandene feste Masse hiermit einige Zeit stehen läſst. Hernach stellt man dieselbe einige Zeit über Schwefelsäure und destillirt sie über geschmolzenem Kali. Derart erscheint das *Phellandrendiamin* als farblose, geruchlose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche zwischen 209 und 214°, aber nicht ohne völlige Zersetzung siedet, die in Wasser und Alkohol leicht, schwierig in Aether, Chloroform und Ligroïn löslich ist. Dieses Amin wurde übrigens selbst nicht analysirt, sondern seine Zusammensetzung aus dem *Chloroplatinat* $C_{10}H_{16}(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$

erschlossen, welches in üblicher Weise bereitet, aus Wasser in anscheinend monoklinen Prismen krystallisirte. Auch andere Salze, wie das *Chlorhydrat* wurden dargestellt, aber nicht analysirt. — Ferner untersuchte Er die früher (1) schon erhaltene Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$ genauer. Läfst man auf dieselbe in einer Kohlensäureatmosphäre zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann bei 40° Essigsäure von der Dichte d = 1,06 einwirken, so entbindet sich Stickstoff, während aus der rückständigen Masse, nachdem sie mit Wasser zu einer trüben Lösung aufgenommen war, feine weifse Nadeln auskrystallisiren, die sich mit dem *Additionsproduct* $C_{10}H_{16}N_2O_3$ (1) identisch erwiesen (Schmelzpunkt 94°; siehe oben). Wird die Substanz $C_{10}H_{17} . N_3O_4$ mit conc. Chlorwasserstoffsäure im grofsen Ueberschufs bis zum Sieden erhitzt, so entsteht neben einem Harze eine Lösung, in welcher sich Hydroxylamin nachweisen läfst; aus diesem Grunde ist erstere wahrscheinlich als *Isonitrosoderivat* der Formel $C_{10}H_{16}$(-NO=NOH , NO_2) aufzufassen.

H. Köhler (2) theilte eine Beobachtung mit, wonach aus hochsiedenden Antheilen der rohen *Carbolsäure*, sogenannte *Kresylsäure*, bei der Destillation einmal unter heftiger Reaction sich *Anthracen* bildete. Nach Ihm ist diese Bildungsweise einer localen Ueberhitzung des Kessels zuzuschreiben, aus welchem damals destillirt wurde. Es scheint aber dennoch, dafs aus phenolartigen Bestandtheilen des *Steinkohlentheers* unter geeigneten Umständen allgemein *Anthracen* entstehen könne.

E. Louise (3) hat Seine (4) Arbeit über das *Benzylmesitylen* sehr ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht. Nach der eingehenden Beschreibung geschieht die Reaction zweckmäfsig bei 89 bis 100°; die Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Körpers (Siedepunkt 300 bis 303°) wurden dahin abgeändert, dafs der Schmelzpunkt zu 36 bis 37° corrigirt wurde. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (20 bis 25 g

(1) JB. f. 1884, 547 f.. — (2) Ber. 1885, 859. — (3) Ann. chim. phys. [6] **6**, 174 bis 199; siehe auch Bull. soc. chim. [2] **44**, 177. — (4) JB. f. 1882, 420.

von der Dichte 1,50) mit amorphem Phosphor (0,5 g) spaltet sich der Kohlenwasserstoff (5 g) bei 180° im Rohr in Toluol und Mesitylen : $C_6H_5-CH_2-C_6H_2(CH_3)_3 + H_2 = C_6H_5CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3$; durch Kochen mit Chromsäure in Eisessig geht er in das unten näher zu beschreibende *Benzoylmesitylen* (1) über. Ferner erhielt Er ein *Trinitro*derivat $C_{16}H_{15}(NO_2)_3$ auf die Weise, dafs Er das Benzylmesitylen (15 g) zu kleinen Antheilen in eiskalte Salpetersäure (45 ccm) vom spec. Gewicht 1,5 eintrug, die nitrirte Masse einige Zeit beiseite stellte, die sich ausscheidenden Krystalle zunächst mit gewöhnlicher Salpetersäure, darauf mit Wasser wusch, mit sehr verdünnter Kalilauge behandelte, diese entfernte und nunmehr mit durchaus kaltem Alkohol die gepulverte Masse auslaugte. Der Alkohol entfernt ein Nebenproduct (eine bei 236° schmelzende Säure), während nunmehr das *Trinitrobenzylmesitylen*, das in Alkohol wie Aether sehr wenig löslich ist, zur endlichen Reinigung in einem Gemenge von Aceton und Chloroform aufzulösen ist, woraus es bei langsamem Verdunsten in gelblichen schiefen (monoklinen?) Prismen anschiefst. — Beim Durchleiten der Dämpfe des *Benzylmesitylens* durch ein rothglühendes Rohr (1), in der Geschwindigkeit von etwa 5 g per Minute, erhielt Er folgende Körper : zunächst etwas Toluol, sodann Phenanthren und Anthracen und ein Gemenge von zwei isomeren Dimethylanthracenen (2), nämlich α- und *β-Dimethylanthracen*, welche letzteren durch Umkrystallisiren aus Toluol getrennt wurden. α-Dimethylanthracen fällt aus, während Phenanthren und Anthracen in der Mutterlauge verbleiben (da sie in kleinen Antheilen vorhanden sind), obschon der neue Körper schwieriger als diese sich löste. Letzterer erscheint in gelbgrünlichen Lamellen, besitzt die Dampfdichte eines Dimethylanthracens $C_{16}H_{14}$, löst sich in kaltem Alkohol nicht, wenig in Aether, jedoch leicht in warmem Benzol und Alkohol. Er schmilzt bei 218 bis 219°, sublimirt in farblosen, glimmerartigen Blättchen und verbindet sich mit Pikrin-

(1) Bull. soc. chim. [2] **44**, 177. — (2) Vgl. die bekannten : JB. f. 1872, 426 und f. 1877, 386.

säure. In Eisessig-Lösung, mit Chromsäure versetzt, oxydirt er sich zu *α-Dimethylanthrachinon* $C_{16}H_{12}O_2$, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln erscheint, die bei 170° schmelzen. Das oben erwähnte *β-Dimethylanthracen* $C_{16}H_{14}$ ist sehr viel leichter als sein Isomeres, sowie auch Phenanthren und Anthracen löslich; es bedarf einer fast völligen Verdampfung des Lösungsmittels (Toluol), um es auskrystallisiren zu lassen; im Uebrigen ist es das Hauptproduct der Reaction von Benzylmesitylen gegen Hitze. Zweckmäfsig destillirt man, um es zu gewinnen, die verdampfte Mutterlauge des Isomeren und stellt das gelbe Destillat in eine Kältemischung, wonach es erstarrt. Zur Abtrennung des dem neuen Kohlenwasserstoff hartnäckig anhaftenden Anthracens und Phenanthrens verwandelt man das rohe Destillat in die Pikrinsäure-Verbindungen, welche leicht durch Kochen in essigs. Lösung zu erhalten sind. Durch Umkrystallisiren dieses Gemisches aus Alkohol scheidet sich sodann zunächst β-Dimethylanthracen-Pikrinsäure aus, welche durch warmes Ammoniak leicht zu zersetzen ist. Der Kohlenwasserstoff ist sodann noch aus Alkohol zu reinigen, aus welchem er sich in feinen Nadeln abscheidet, die anfangs weifs sind, an der Luft indefs bald gelb werden und bei 71° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol und Essigsäure weniger leicht als in Benzol und Toluol löslich; behandelt man ihn (8 g) am aufsteigenden Kühler mit Chromsäuremischung (24,56 g $K_2Cr_2O_7$, 120 g Wasser, 35 ccm Schwefelsäure) in gelinder Wärme, bis die ölige Masse vollständig fest geworden, so entsteht *β-Dimethylanthrachinon* $C_{16}H_{12}O_2$. Die feste Substanz wird aus der Reactionsmasse abfiltrirt, abgewaschen und in pulverförmigem Zustande mit Kaliumcarbonat ausgekocht, sowie aus Alkohol, in welchem das Chinon sehr wenig löslich ist, umkrystallisirt. Letzteres fällt sodann in feinen weifsen Nadeln aus, die an der Luft in eine rothe Substanz übergehen, bei 125° schmelzen, sowie mit Kali und Zinkstaub eine rothe charakteristische Färbung geben. — *Dibenzylmesitylen* $(C_6H_5-CH_2)_2=C_6H(CH_3)_3$ erhielt Derselbe analog dem Benzylmesitylen aus diesem (20 g) und Benzylchlorid (60 g) im Ueberschufs bei Gegenwart von Alu-

miniumchlorid (0,5 bis 0,7 g) und zwar derart, dafs Er die organischen Producte nach der Auflösung auf 155° erhitzte und das Metallchlorid in sehr kleinen Antheilen dann erst hinzufügte. Nach etwa 10 Stunden stellt man die Reaction ein, behandelt mit kochendem Wasser zur Zersetzung des Aluminiumchlorids, löst das schwarze theerartige Product in Toluol, filtrirt, trocknet ein und destillirt es im Vacuum mit der Vorsicht, dafs in den Destillirkolben Porcellanstückchen gegeben werden, um Stofsen und Zerspringen desselben zu vermeiden. Bei 355° unter 12 cm Quecksilberdruck geht hierbei eine harzartige Masse über, welche nach längerer Zeit krystallinisch wird und sodann aus Alkohol-Benzol farblose glänzende Krystalle absetzt (eine unbeständige *Verbindung* des neuen Körpers mit Benzol), die bald trübe werden und nunmehr beim Umkrystalliren aus Alkohol oder Aether die neue Verbindung in kleinen prismatischen Formen geben, die übrigens am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol krystallisirt. Sie schmilzt bei 131°. — Derselbe (1) theilte ferner im Anschlufs an obige Mittheilungen Weiteres über das *Benzoylmesitylen* (2) mit. Die Reactionstemperatur bringt man auf 105°. Später wird wie üblich zunächst mit Wasser behandelt und sodann das obenaufschwimmende Oel destillirt. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers wird nunmehr auf 35,5°, der Siedepunkt auf 318 bis 320° festgestellt; übrigens ist zu merken, dafs das anfangs erhaltene Oel in hohem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung zeigt, so dafs es selbst bei —40° zunächst nicht erstarrt. Erst nach sechsmonatlichem Stehen erhält man daraus eine Krystallmasse, welche sodann beim Umkrystallisiren sich als beständig erweist. Durch schmelzendes Kali sowie auch Phosphorsäureanhydrid wird das Benzoylmesitylen in Mesitylen und Benzoësäure gespalten; mit Jodwasserstoffsäure (28 g von der Dichte 1,5) und rothem Phosphor (1 g) entsteht aus demselben (5 g), und zwar im Rohr bei 160 bis 180° während 6 Stunden, das obige *Benzylmesitylen*, jedoch neben den Spaltungsproducten des letzteren:

(1) Ann. chim. phys. [6] **6**, 199 bis 241. — (2) JB. f. 1883, 995.

Toluol und Mesitylen. Reducirt man das Benzoylmesitylen (30 g) jedoch in alkoholischer Lösung (1 Liter Alkohol, soweit mit Wasser verdünnt, daſs eine bleibende Trübung entsteht), sowie bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam, so erhält man *Phenylmesitylencarbinol* $(CH_3)_3C_6H_2$–CH(OH)–C_6H_5. Zur Darstellung giebt man das Amalgam in kleinen Antheilen hinzu, sodaſs die Reduction erst in einigen Tagen sich vollzieht; danach wird eine Stunde im Wasserbade unter Hinzufügung von noch etwas Amalgam erwärmt, sodann nach Ablassung des Quecksilbers das Ganze mit Schwefelsäure, event. unter Abkühlen, neutralisirt, zur Abscheidung des Natriumsulfats verdampft, von der verbleibenden Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt, sowie der ätherische Auszug nach dem Trockenen über Kaliumcarbonat fractionirt. Das Phenylmesitylencarbinol siedet bei 330°, zeigt wie das Benzoylmesitylen die Erscheinung der Ueberschmelzung, sodaſs man erst nach 8 Monaten daraus prismatische Krystalle erhält, schmilzt sodann bei 34° und ist im Wasser nicht, in anderen Medien indeſs leicht löslich. Aus diesem Carbinol läſst sich das Benzoylmesitylen leicht durch Oxydation mit Chromsäuremischung regeneriren; kocht man ersteres mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) bis zur Harzbildung (welches Harz beim Herausnehmen erhärtet), so erhält man *Phenylmesitylencarbinoläther* (besser *Phenylmesitylenäthylenäther F.*) $(CH_3)_3C_6H_2$–CH(C_6H_5)–O–CH(C_6H_5)–$C_6H_2(CH_3)_3$. Derselbe (als weiſses Harz) läſst sich aus der Reactionsmasse leicht herausnehmen und aus Alkohol, in welchem er wenig, oder Aether, Petroleumäther, sowie Chloroform, in welchen er leicht löslich ist, umkrystallisiren. Er zeigt farblose glänzende, bei 137° schmelzende Krystalle. Die Aethylverbindung des Carbinols : *Phenylmesitylencarbinol - Aethyläther* $(CH_3)_3C_6H_2$–CH(OC_2H_5)–C_6H_5 (besser *Phenylmesitylenäthylcarbinol F.*) entsteht leicht aus dem Carbinol (10 g) mittelst Auflösen in Alkohol (100 g), Versetzen mit Schwefelsäure (15 ccm) in kleinen Antheilen; wenn letztere verbraucht ist, läſst man einige Minuten kochen, versetzt danach mit Wasser, zieht mit Aether aus, behandelt den Auszug mit Kali und sodann wieder Wasser

und dampft ein. Der erhaltene, sehr bald erstarrende Rückstand ist über Fliefspapier abzutrocknen und aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach der neue Körper in Gestalt farbloser Prismen erscheint, die bei 32° schmelzen und, ausgenommen Wasser, in den gebräuchlichen Mitteln leicht sich lösen. Den Essigäther: *Essigsäure-Phenylmesitylencarbinoläther* $(CH_3)_3C_6H_2$–$CH(OC_2H_3O)$–C_6H_5 gewinnt man durch Auflösen des Carbinols in überschüssigem Essigsäureanhydrid und Einschliefsen der Lösung in ein Rohr während 7 bis 8 Stunden. Zur Reinigung verfährt man in üblicher Weise, wonach man zunächst ein Oel erhält, das durch Abkühlen erstarrt und durch Krystallisation aus Alkohol völlig rein erhalten wird. Die Verbindung schmilzt bei 52°; sie zeigt voluminöse Prismen und ist sie gegen Alkalien ziemlich beständig. Der *Benzoëäther* $(CH_3)_3C_6H_2$–$CH(OC_7H_5O)$–C_6H_5 ist leicht durch Erhitzen eines molekularen Gemenges von Benzoësäure mit Phenylmesitylencarbinol darzustellen, wobei unter Wasseraustritt die Componenten sich zusammengeben. Die geschmolzene, zu einer harzartigen Materie wieder erstarrte Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt, wonach sie bei 94° schmilzt; auch diese Substanz wird wie der Essigäther nur schwierig verseift. — Oxydirt man das *Benzoylmesitylen* (10 g) mit Kaliumdichromat (13 g) und Schwefelsäure (15 ccm, mit 70 g Wasser verdünnt) bei gelinder Wärme dreifsig Stunden hindurch, so erhält man eine feste Masse, wesentlich aus den Isomeren: *o*-$(=\beta)$ und *p*-$(=\alpha)$ *Benzoylmesitylensäure* $C_6H_2(COC_6H_{5[1]}, COOH_{[2]}, CH_{3[4]}, CH_{3[6]})$ resp. $C_6H_2(COC_6H_{5[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[4]}, CH_{3[6]})$ bestehend. Um die Säuren daraus zu gewinnen, behandelt man dieselbe nach dem Abwaschen in der Wärme mit Kalilauge, filtrirt diese, welche das nicht oxydirte Keton ausgeschieden hat, ab und fällt sie mit Schwefelsäure. Die derart abgeschiedene harzig-gummartige Paste überführt man sodann durch Magnesiumcarbonat in die Magnesiumsalze, von welchen das eine (α-) beim Filtriren sogleich in weifsen glänzenden Kryställchen sich abscheidet. Um aus der Mutterlauge danach das β-Salz resp. die β-Säure abzuscheiden, dampft man jene ein, löst wieder in Wasser, versetzt mit Schwefelsäure,

wäscht das ausgeschiedene weifse Harz nach dem Erstarren in fein gepulvertem Zustande mit kochendem Wasser längere Zeit aus (um darin vorhandene Benzoësäure zu entfernen) und krystallisirt den bei 100° getrockneten Rückstand aus Benzol um. Zur Entfernung von zweibasischen verunreinigenden Säuren mufs endlich die nunmehr in weifsen Nadeln erscheinende β-Säure noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt werden, in welchem sich letztere schwierig löst. Die aus dem α-Salz abgeschiedene *α-Benzoylmesitylensäure* krystallisirt aus Alkohol und aus heifsem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°. Ihr *Kaliumsalz* $C_{16}H_{13}O_3K$ krystallisirt nicht; das *Ammoniumsalz* $C_{16}H_{13}O_3NH_4$ zeigt glänzende Blättchen, die leicht Ammoniak verlieren; das *Silbersalz* $C_{16}H_{13}O_3Ag$ ist ein weifser Niederschlag; das *Baryumsalz* $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba . 2H_2O$ bildet lange Nadeln, das *Calciumsalz* $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ca$ ebenfalls Nadeln, sowie das *Strontiumsalz* $(C_{16}H_{13}O_3)_2Sr$; das schon erwähnte *Magnesiumsalz* krystallisirt mit 6 Mol Wasser $(C_{16}H_{13}O_3)_2Mg . 6H_2O$; das wasserfreie *Kobaltsalz* $(C_{16}H_{13}O_3)_2Co$ fällt in rosafarbenen Blättchen aus. — *β-Benzoylmesitylensäure* schmilzt bei 185°, ist aber der α-Säure sonst sehr ähnlich. Von ihren Salzen unterscheiden sich namentlich das *Baryumsalz* (wasserfreie gummiartige Masse) und das *Magnesiumsalz* von den entsprechenden der α-Säure; letzteres ist überaus leicht in Wasser löslich. — Zur Aufklärung der *Constitution* der zwei isomeren Säuren versuchte Er aus ihnen durch Wasserabspaltung ein Chinon zu bilden und zwar auf die Weise, dafs Er sie mit Phosphorsäureanhydrid über einem Drahtnetz erhitzte. Derart erhielt Er aus der α-Säure nur eine harzige Materie, dagegen aus der β-Säure ein Sublimat eines neuen *Dimethylanthrachinons* $(CH_3)_2C_6H_2=(CO)_2=C_6H_4$, welches bei 157 bis 158° schmolz, in Wasser nicht und wenig in Alkohol löslich war und nach dessen Bildung Er die *β-Benzoylmesitylensäure* als ein Ortho-, sowie demgemäfs die *α-Säure* als ein Paraderivat erklärte. — Ueber das zu erwähnende *Dibenzoylmesitylen* wurde früher (1) schon berichtet. In ganz analoger

(1) JB. f. 1884, 1057.

Weise entsteht *Tribenzoylmesitylen* $C_6(CH_3)_3(COC_6H_5)_3$ und zwar durch Einwirkung von 10 g Benzoylmesitylen auf 40 g Benzoylchlorid und 3 g Aluminiumchlorid bei der Temperatur von 198° während 12 bis 13 Stunden. Man erhält derart eine schwarze feste Masse, die man durch ein Gemenge von Alkohol und Aether auszieht. Der Körper schmilzt bei 215 bis 216°; er bildet im Uebrigen schiefe Prismen mit rhombischer Basis, die in kaltem Alkohol fast nicht, in anderen Mitteln leicht löslich sind.

E. Bamberger (1) veröffentlichte Versuche über das *Reten* (2) resp. dessen Derivate. Das früher so benannte *Dioxyretisten* (3) ist ein Chinon oder Diketon : *Retistenchinon* der Formel $C_{14}H_{14}$=(–CO–CO–); also analog dem Phenanthrenchinon constituirt. Löst man dieses in Alkohol und giebt ein wenig farbloses alkoholisches Kali hinzu, so tritt augenblicklich dunkelblutrothe Färbung auf, welche allerdings durch Schütteln mit Luft sogleich verschwindet, jedoch wieder hervortritt, sowie man erwärmt. Digerit man bei 30 bis 40° die Verbindung (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit einer wässerigen von salzs. Hydroxylamin (2 Mol.) und der äquivalenten Menge Soda, so erhält man *Retistenchinoxim* $C_{14}H_{14}$=[–C(=NOH)–C(=NOH)–], welches nach 1 bis 2 Tagen in hellgelben krystallinischen Flocken aus der Reactionsmasse sich abscheidet. Man reinigt dieselben aus Alkohol, wonach sie in goldgelben glänzenden Nadeln oder Blättchen erscheinen, die bei 128,5 bis 129° schmelzen. Dieses Chinoxim zersetzt sich leicht in alkoholischer Lösung durch Erwärmen mit Salzsäure unter Rückbildung von Hydroxylamin und Retistenchinon. Erwärmt man letzteres in Eisessiglösung mit einer alkoholischen Lösung von *o-Phenylendiamin* auf dem Wasserbade, so scheiden sich glänzende Kryställchen aus, die nach dem Auflösen in Chloroform durch Alkoholzusatz gefällt werden und nunmehr lange seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 164° bilden. Diesen Körper hält Bamberger für

(1) Ber. 1885, 81; siehe auch Ber. 1884, 453. — (2) JB. f. 1875, 403 ff. (Ekstrand); siehe auch Ber. 1884, 692. — (3) JB. f. 1875, 406.

Retistenchinoxalin $C_{14}H_{14}$=[-C=N-C_6H_4-N=C-]. — *Retistenhydrochinon* $C_{14}H_{14}$=[-C(OH)=C(OH)-] entsteht auf die Art, dafs man $^1/_2$ g Retistenchinon mit 60 ccm Alkohol und ein wenig einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure einige Stunden hindurch im Rohr auf 60 bis 70° erhitzt, danach den Inhalt in einen, Kohlensäure statt Luft enthaltenen Kolben giefst und wenig Wasser hinzufügt, wonach der neue Körper allmählich sich in weifsen, atlasglänzenden Tafeln ausscheidet, die durch Luft und Oxydationsmittel leicht wieder zu dem ursprünglichen Chinon werden. Dieses läfst sich auch durch Zink und Kalilauge in das Hydrochinon verwandeln; alkoholisches Kali allein verändert das Retistenchinon nicht wesentlich. Kocht man letzteres in alkoholischer Lösung mit 5procentigem Natriumamalgam, so erhält man eine leicht verharzende Säure, wahrscheinlich *Retistendiphensäure* $C_{14}H_{14}(COOH)_2$, die aber selbst wegen Neigung zum Verharzen nicht rein darzustellen war und deren Silbersalz bei der Analyse keine scharfen Zahlen gab.

E. Bamberger und S. C. Hooker (1) haben die oben besprochenen Untersuchungen über *Retenderivate* weiter ausgeführt, namentlich um über die Constitution des *Retens* (2) Aufklärung zu erhalten, wie gegenüber den bisher im JB. noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von A. G. Ekstrand (3). Letzterer fand, dafs das von Bamberger (S. 707) so bezeichnete *Retistenchinon* besser durch die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ repräsentirt werde. Er erhielt daraus durch Destilliren mit dem zehnfachen Gewicht Baryumoxyd ein Gemenge von Oel und Krystallen, welche letztere der Formel $C_{30}H_{26}O_2$ entsprachen und bei 90 bis 91° schmolzen. Durch Erhitzen mit dem zwanzigfachen Gewicht Zinkstaub gaben diese sowohl als auch das Chinon eine reichliche Ausbeute von Reten ($C_{18}H_{18}$); in Eisessiglösung mit Chromsäure versetzt ein Oxydationproduct $C_{30}H_{22}O_4$, das sich mit Wasser fällen und aus Eisessig umkrystallisiren liefs, wonach es gelbe

(1) Ann. Chem. **229**, 102 bis 162; Ber. 1885, 1024, 1030, 1750. — (2) JB. f. 1875, 403 ff. — (3) Ber. 1884, 692.

Nadeln vom Schmelzpunkt 151 bis 152° zeigte. Auch Reductionsversuche, die mit Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade) an der Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ ausgeführt wurden, führten zu einem Product der Formel $C_{30}H_{32}O_2$ (aus Weingeist weifse verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 134°), in welchem zufolge der Einwirkung von Essigsäureanhydrid zwei Hydroxylgruppen anzunehmen waren und das mittelst Zinkstaub reichliche Mengen Reten bildete. Bei der Acetylirung des Dioxyretistens, d. h. des *Retistenchinons* mittelst Essigsäureanhydrid (im Rohr bei 170° während 24 Stunden) erhielt Ekstrand endlich ein Gemenge des *Tetraacetyl*derivats $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$ mit einer Substanz der Formel $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$, demnach einem *Anhydrid* des *Dioxyretistens* (Retistenchinons). Letzteres krystallisirt in rothen, noch nicht bei 285° schmelzenden Nadeln aus, von welchen die (grofsen grünen rhombischen) Krystalle des *Tetraacetylretistenchinons* durch Aussuchen sich trennen lassen. Dieses schmilzt bei 255 bis 260°. — Namentlich die oben von Ekstrand constatirte Bildung von $C_{18}H_{18}$ (Reten) aus dem von Ihnen formulirten Körper $C_{14}H_{14}(CO)_2$ (Retistenchinon) veranlafsten Bamberger und Hooker, zunächst die elementare Zusammensetzung des *Retistenchinons* sorgfältiger zu prüfen, wobei Sie in der That fanden, dafs nicht $C_{16}H_{14}O_2$, sondern $C_{18}H_{16}O_2$ die wahre empirische Formel desselben sei. Die etwas schwierige Analyse dieses Körpers kann nicht mittelst Kupferoxyd, sondern nur mittelst chroms. Blei's unter sorgfältigem Mischen mit der Substanz und im Sauerstoffstrom bei möglichst hoher Temperatur mit Vortheil ausgeführt werden. Hiernach ist nunmehr das sogenannte Retistenchinon nicht ein Derivat des „Retistens", sondern vielmehr des Retens selbst, wodurch es *Retenchinon* zu nennen resp. $C_{16}H_{16}(-CO-CO-)$ zu formuliren ist. Zur Darstellung desselben empfehlen Sie, 10 g Reten in 35 ccm Eisessig aufzulösen, zu der lauwarmen Lösung eine erkaltete von 19 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig langsam am Rückflufskühler hinzuzufügen und 1 bis 2 Stunden hindurch zu kochen. Nach dem Erkalten giefst man die obenstehende Flüssigkeit vom auskrystallisirten Chinon ab, wäscht dieses mit 80-

procentigem Alkohol und läfst auf Porcellan eintrocknen. Es schmilzt bei 197 bis 197,5°, wenn man es wiederholt aus seiner Lösung in Chloroform mit Alkohol fällt. Durch Brom in der von Ekstrand (1) angegebenen Weise, allein unter Vermeidung eines Ueberschusses, gewinnt man aus demselben *Dibromretenchinon* $C_{18}H_{14}Br_2O_2$, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig, wiederholtes Auflösen in Chloroform und Fällen daraus durch Alkohol hellorangerothe Prismen vom Schmelzpunkt 250 bis 252° zeigt. Der nach Obigem von Ekstrand erhaltene Körper $C_{30}H_{26}O_2$ ist nach Ihnen *Retenketon* von der Formel $C_{16}H_{16}=CO = C_6H_4-CO-C_6H_2=(CH_3, C_3H_7)$ und der daraus von Ersterem durch Reduction entstehende ($C_{30}H_{32}O_2$) ein Alkohol: *Retenfluorenalkohol* $C_{16}H_{16}=CH-OH$ (2). Zur Darstellung des Retenketons bedient man sich der unten zu beschreibenden Retenglycolsäure und zwar in Form ihres Kupfersalzes derart, dafs retenglycols. Kupfer in warme verdünnte Schwefelsäure (1 : 2,5 Wasser) eingetragen wird (wobei sich die Säure ölig abscheidet) und sodann in Antheilen gepulvertes Kaliumdichromat hinzufügt, bis keine Reaction mehr eintritt. Das in Nadeln sodann erstarrende Product ist mit Ammoniak und Wasser zu waschen, sowie endlich aus Alkohol wiederholt umzukrystallisiren, wodurch das neue Keton in glasglänzenden schwefelgelben flachen Prismen vom Schmelzpunkt 90° oder auch in dünnen Tafeln erscheint. Diese sind nach Oebbecke (3) rhombisch a : b : c = 0,3646 : 1 : 0,6172. Beobachtete Winkel : $0\bar{1}0 : 1\bar{1}0$ = 69°58′; $0\bar{1}0 : 0\bar{1}1$ = 58°19′; $102 : 1\bar{1}0$ = 53°41′. Es zeigt Pleochroïsmus und zwar in der Richtung der Axe c gelbgrün, b goldgelb, a gelbgrün; in den gebräuchlichen Mitteln ist es löslich. Auch durch Erhitzen des Retenchinons (6 bis 8 g) mit Bleioxyd (dem neunfachen Gewicht) in einer Verbrennungsröhre auf schräg gestelltem Ofen läfst sich das Retenketon vortheilhaft gewinnen. — Der *Retenfluorenalkohol* entsteht durch Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure aus dem

(1) JB. f. 1875, 405. — (2) Früher (Ber. 1884, 455) Retistenfluorenalkohol benannt. — (3) Ann. Chem. **229**, 139.

Keton auf dem Wasserbade. Man gieſst die farblos gewordene Masse in Wasser aus, sammelt die ausfallenden weiſsen Blättchen und krystallisirt sie mehrfach aus Alkohol um, wonach die Verbindung weiſse seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 133 bis 134° zeigt. Die *Acetylverbindung* $C_{16}H_{16}$=$CH(OC_2H_3O)$ wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essigs. Natrium in seideglänzenden dünnen, bei 70 bis 71° schmelzenden Nadeln erhalten. — Die oben erwähnte *Retenglycolsäure* $C_{16}H_{16}$=$C(OH)COOH$ entsteht nach Ihnen durch Kochen des *Retenchinons* mit Alkalilauge, am besten unter Anwendung des amorphen Chinons, da bei Verwendung des krystallisirten ein groſser Theil verharzt (1). Zur Darstellung der Säure empfiehlt es sich daher, das Chinon (10 g) in conc. Schwefelsäure zu lösen, die grüne Lösung unter Umrühren in kaltes Wasser zu gieſsen, den ausgeschiedenen, ausgewaschenen, noch feuchten Brei in siedende, 16 procentige Natronlauge einzutragen (event. unter Anfeuchten der etwas trockenen Partikelchen mit Alkohol) und das Ganze 1/4 Stunde hindurch zu kochen. Das sodann beim Erkalten neben einem Harz sich abscheidende retenglycols. Natrium wird in der Masse vorsichtig fast neutralisirt, wodurch es wieder in Lösung geht, sodann abfiltrirt und aus dem Filtrate innerhalb einer Kältemischung vorsichtig mit einer Mineralsäure gefällt. Zur Reinigung löst man die (wenn gut operirt, körnig abgeschiedene) Säure, nachdem sie auf einem bis 0° abgekühlten Trichter gesammelt wurde, im Barytwasser, leitet Kohlensäure ein, fällt mit Salzsäure, löst in Ammoniak, entfernt den Ueberschuſs des letzteren durch Kochen, schüttelt harzige Substanzen mit Aether aus und fällt die von letzterem befreite wässrige Lösung mit Silbernitrat. Das derart in weiſsen voluminösen Flocken ausfallende Silbersalz läſst sich nicht völlig rein erhalten; es scheint aber, daſs aus ihm die völlig reine Retenglycolsäure erhalten wurde (deutlich ist dieſs im Original nicht gesagt *F.*). — Im Widerspruch ferner mit Ekstrand (oben S. 710) aber in Uebereinstimmung mit Ihrer Formel für das

(1) Vgl. JB. f. 1875, 407.

Retenketon fanden Sie ferner, dafs der von Jenem für Reten gehaltene Kohlenwasserstoff, welchen Er aus Seiner Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ (nach Obigem gleich dem Keton) darstellte, in Wahrheit nicht dieser, sondern vielmehr ein neuer Kohlenwasserstoff der Formel $C_{17}H_{18} = C_{16}H_{16}=CH_2 = C_6H_4-CH_2-C_6H_2(CH_3, C_3H_7)$ sei, wofür der Beweis sowohl durch Analyse als Dampfdichtebestimmung (gefunden 7,78; berechnet 7,65) zu erbringen war. Sie nennen den Körper *Retenfluoren;* er bildet sich folgender Gleichung gemäfs: $C_{16}H_{16}=CO + 2H_2 = C_{16}H_{16}=CH_2 + H_2O$ und ist er im Uebrigen in seinen physikalischen Eigenschaften (perlmutterglänzende, aus Alkohol krystallisirende silberweifse Blättchen vom Schmelzpunkt 96,5 bis 97°) dem Reten aufserordentlich ähnlich. Während jedoch letzteres bei der Oxydation mit Chromsäure sich in das Retenchinon verwandelt, wird Retenfluoren dadurch fast völlig verbrannt. Dieses wird aufserdem durch Salpetersäure in das gleich zu beschreibende Dinitroretenfluoren übergeführt, während bei der gleichen Operation das Reten selbst verharzt wird. Auch durch Erhitzen des Ketons (2 g) mit Jodwasserstoffsäure (18 g vom Siedepunkt 127°) und amorphem Phosphor (2 g) während 3 Stunden auf 150° läfst sich Retenfluoren erhalten. Zur Darstellung des *Dinitroretenfluorens* $[C_{16}H_{14}(NO_2)_2]=CH_2$ löst man Retenfluoren in wenig Eisessig und fügt ein wenig Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,43 hinzu. Der hierdurch ausfallende Körper (unreines Nitroproduct) wird mit der Masse einige Minuten gekocht, wonach Wasser hinzuzufügen und das Gefällte aus Eisessig umzukrystallisiren ist. Hieraus scheidet sich das reine Dinitrofluoren in Form von strohgelben, wolligen, verfilzten Nadeln aus, die gegen 245° schmelzen, indefs unter 200° sich schon zu schwärzen beginnen. — Endlich untersuchten Bamberger und Hooker (1) das Verhalten des *Retenchinons* gegen Oxydationsmittel. Löst man (um das Chinon zunächst in den amorphen Zustand überzuführen) 10 g desselben in 35 ccm conc. Schwe-

(1) Ann. Chem. **229**, 145.

felsäure auf, fällt es daraus durch Eingiefsen in Wasser (8 bis 10 Vol.), wäscht den hellgelben Brei an der Saugpumpe mit Wasser und Sodalösung gut aus und kocht ihn nunmehr mit einem Gemenge von 400 ccm 25 procentiger Kalilauge (oder 16 procentiger Natronlauge) mit 25 g Kaliumpermanganat eine Stunde hindurch, so erhält man neben Oxalsäure *Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure* $C_6H_4-CO-C_6H_2=[-COOH, -C\equiv(OH, (CH_3)_2)]$. Das Kochen der Ingredienzien geschieht mit der Vorsicht, dafs in dem Mafse Wasserdampf zugeleitet wird, in welchem Wasser verdunstet, wodurch ein flüchtiges Nebenproduct (Retenketon) entfernt werden kann. Aus dem goldgelb event. braunroth gefärbten Rohproduct (ist die Flüssigkeit nach einstündigem Kochen noch grün, so fügt man einige Tropfen Alkohol hinzu) läfst man den Braunstein sich absetzen, giefst ab, neutralisirt gröfstentheils mit Salzsäure, verdampft etwas, giefst abermals (von Chlorkaliumkrystallen) ab und neutralisirt völlig, wodurch hellgelbe voluminöse Flocken der (unreinen) neuen Säure ausfallen. Diese werden in wenig Alkalilauge auf dem Wasserbade gelöst und sodann mit soviel Krystallen von Permanganat (nicht im Ueberschufs!) versetzt, bis eine Probe durch Salzsäure hell eigelb gefällt wird. Die nunmehr mittelst letzterer völlig ausgeschiedene Säure ist mit heifsem Wasser zu waschen, durch Barytwasser ins Baryumsalz (das noch mit Thierkohle behandelt wird) zu verwandeln, hieraus wieder abzuscheiden und aus Alkohol möglichst rasch umzukrystallisiren. Man erhält sie auf die Art in goldgelben glänzenden Blättchen, die unter vorhergehender Rothfärbung bei 190° schmelzen, in heifsem Wasser etwas, in Aether wenig, in Alkohol leichter und am leichtesten in Eisessig löslich sind. Das *Baryumsalz* $(C_{17}H_{13}O_4)_2Ba . 2 H_2O$ krystallisirt aus Wasser in langen goldgelben, seideglänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln; das *Silbersalz* $C_{17}H_{13}AgO_4$ ist ein voluminöser gelber flockiger Niederschlag. Versetzt man die Lösung des oxyisopropyldiphenylenketoncarbons. Ammoniaks mit salzs. Hydroxylamin unter Erwärmen während einiger Stunden auf dem Wasser-

bade, so scheidet sich ein gelbweifser Niederschlag aus von *Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure* $C_6H_4-C(NOH)-C_6H_2=$ $[-COOH, -C\equiv(OH, (CH_3)_2)]$. Diese läfst sich durch Auswaschen, Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure in Gestalt strohgelber Flocken erhalten, die von Aether und Chloroform nur spurenweise, von siedendem Alkohol schwer gelöst werden, aus letzterem in Nadeln krystallisiren und noch nicht bei 270° schmelzen. — *Diphenylenketondicarbonsäure* $C_6H_4-CO-C_6H_2$ $(COOH)_2$ entsteht aus der Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure durch Einwirkung saurer Oxydationsmittel (alkalische oxydiren dieselbe zu Oxalsäure). Zur Darstellung der Dicarbonsäure verfährt man indefs in der oben für die Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure angegebenen Weise, nur mit dem Unterschiede, dafs man statt 25 g Permanganat 40 g verwendet. Man gewinnt dadurch zunächst ein Gemenge der letzteren Säure mit der Diphenylenketondicarbonsäure, welches, nachdem es aus dem Filtrat der oxydirten Masse ausgefällt worden, nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und der 5- bis 6fachen Menge Kaliumdichromat sehr allmählich zum Sieden zu erhitzen ist. Danach kocht man das Ganze noch 6 bis 7 Stunden hindurch, filtrirt, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser aus, bis das Waschwasser rein goldgelb abläuft, und krystallisirt ihn aus vielem kochendem Eisessig mehrfach um. Die neue Säure erscheint dadurch als schwefelgelbes Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, die in Alkohol und anderen Mitteln sehr schwer sich lösen, bis 270° sich nicht verändern, bei höherer Temperatur aber in glänzenden gelben Blättchen sublimiren. Das *Silbersalz* $C_{15}H_6Ag_2O_5$ ist ein schwefelgelber, gegen Licht nicht empfindlicher Niederschlag; der *Aethyläther* $C_{15}H_6(C_2H_5)_2O_5$, mittelst Salzsäure aus der kochenden alkoholischen Lösung der Säure erhalten, krystallisirt in goldgelben flachen glasglänzenden, bei 114,5° schmelzenden Nadeln; der analog dargestellte *Methyläther* $C_{15}H_6(CH_3)_2O_5$ krystallisirt wie das Homologe, schmilzt indefs bei 184° (?). Auch diese Ketondicarbonsäure giebt wie

die obige Ketonmonocarbonsäure mit Hydroxylamin eine Ketoximsäure: *Diphenylenketoximdicarbonsäure* $C_6H_4-C(NOH)-C_6H_2(COOH)_2$, zu deren Darstellung man einfach das Ammoniaksalz der Diphenylenketondicarbonsäure mit salzs. Hydroxylamin erwärmt und die ausgeschiedenen strohgelben Flocken der neuen Verbindung aus ihrer ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure fällt. Dieselbe läfst sich ohne Veränderung auf 280° erhitzen. — Durch Destillation mit Kalk liefert die *Diphenylenketondicarbonsäure* wesentlich Diphenyl; bei Erhitzen ihres Silbersalzes (im Verbrennungsofen unter Durchleiten von Kohlensäure) erhält man *Diphenylenketon* (1) neben einer isomeren *Diphenylenketonmonocarbonsäure* $C_6H_4-CO-C_6H_3-COOH$ (2), welche letztere aus dem rohen Oel, welches aus der zur Operation benutzten Röhre (oberhalb eines schräg gestellten Verbrennungsofens) flofs, mit Ammoniak ausgezogen wurde. Nach dem Fällen aus diesem und Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie sich langsam und schwierig löst, zeigt die Säure feine glänzende hellgelbe Nadeln, die bei 275° noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur jedoch fast ohne Zersetzung in wolligen, farnkrautähnlichen Massen sublimiren. Ihr *Silbersalz* $C_{14}H_7AgO_3$ erhält man in voluminösen Flocken. Diese Ketoncarbonsäure scheint auch aus der Diphenylenketondicarbonsäure durch Erhitzen zu entstehen; trägt man dagegen letztere in die sechs- bis siebenfache Menge, mit einigen Tropfen versetzten und eben bis auf die Schmelztemperatur erhitzten Kali's ein, so entsteht *Diphenyltricarbonsäure* $C_6H_5-C_6H_2(COOH)_3$. Bei der Operation ist die Temperatur so niedrig als möglich zu halten, sodafs die Schmelze nur violett und nicht dunkelbraun wird. Nach der Auflösung, Filtration und Fällung mit Salzsäure erhält man die Tricarbonsäure als weifsen Niederschlag, der durch Barytwasser ins Baryumsalz überzuführen, als solches mit Thierkohle zu kochen und sodann wieder auszufällen ist. Hiernach erscheint

(1) JB. f. 1872, 431. — (2) Ueber die bekannte vgl. Fittig und Gebhard, JB. f. 1877, 390.

die neue Säure als weifses, schweres Krystallpulver, das sich in Aether sowie Alkohol leicht, in heifsem Wasser schwierig löst. Krystallisirt kann man sie (in glanzlosen Nadeln) aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von wenig Wasser erhalten; sie läfst sich bis 270° ohne Veränderung erhitzen; ihr *Silbersalz* $C_{15}H_7Ag_3O_6$ bildet einen schweren weifsen Niederschlag. Diese Diphenyltricarbonsäure entsteht auch aus der obigen *Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure* mittelst schmelzenden Kali's (10 g auf 2,5 g Säure) unter derartiger Temperaturregulirung, dafs die Masse einen schaumigen, chocoladeartigen Brei bildet. Die Reinigung geschieht wie oben, das Umkrystallisiren (unter Zusatz von Thierkohle) aus heifsem Wasser, wonach die Säure als weifses glänzendes Krystallpulver erscheint. Durch Destillation mit Kalk bildet dieselbe Diphenyl, mit Natriumamalgam behandelt eine nicht näher untersuchte *Fluorendicarbonsäure* $C_6H_4-CH_2-C_6H_2(COOH)_2$ (weifses Krystallpulver aus Eisessig; *Silbersalz* $C_{15}H_8Ag_2O_4$ weifser Niederschlag), die mit Kalk destillirt *Fluoren* (1) gab.

E. Bamberger und J. Kranzfeld (2) machten eine Mittheilung über *Chrysen* resp. dessen Derivate, welche wesentlich dazu dienen sollten, die von Graebe und Bungener (3) Ihren synthetischen Versuchen zufolge aufgestellte Formel des Kohlenwasserstoffs = $C_6H_4-CH=CH-C_{10}H_6$ zu stützen. Die Ersteren fanden, dafs das *Chrysochinon* (4), welches nach Ihnen die Constitutionsformel $C_{16}H_{10}=(-CO-CO-)$ besitzt, wenn man es im amorphen, d. h. frisch gefällten Zustande verwendet, durch Kochen mit wässerigem Alkali in eine Säure übergeht, welche Sie, ohne dafür eine Analyse beizubringen, für *Chrysoglycolsäure* $C_{16}H_{10}=C=(OH, COOH)$ erklären. Aus ihrem Baryumsalz scheidet sie sich in weifsen Flocken aus. Kocht man diese Säure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so verharzt sie zum gröfsten Theil, jedoch unter Entstehung einer

(1) JB. f. 1874, 414. — (2) Ber. 1885, 1931. — (3) JB. f. 1879, 381. — (4) JB. f. 1870, 574.

kleinen Menge *Chrysoketon* $C_{16}H_{10}$=CO; um letzteres reichlicher zu erhalten, mufs man jedoch Chrysochinon mit Bleiglätte destilliren. Dieses Keton stellt im reinen Zustande hell ziegelrothe, stark glänzende, oft dendritisch verzweigte Nadeln vor, die bei 130° schmelzen, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und in den gebräuchlichen Mitteln leicht löslich sind. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wird dasselbe in *Chrysofluorenalkohol* $C_{16}H_{10}$=CH(OH) übergeführt, eine in weifsen, seideglänzenden Nadeln oder atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, vom Schmelzpunkt 166 bis 167°, welche mit Ausnahme von Wasser in den üblichen Mitteln leicht, in Ligroïn jedoch schwer löslich, sowie fast ohne Zersetzung sublimirbar ist. Dieser Alkohol wird durch Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe aufgenommen; fügt man zu seiner alkoholischen Lösung Schwefelsäure, so wird sie blau und scheidet sie danach beim Erwärmen weifse Flocken, wahrscheinlich von *Chrysofluorenäther*, aus. *Chrysofluoren* $C_{16}H_{10}$=CH_2 endlich läfst sich in synthetischer Menge durch Erhitzen von Chrysoketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (auf 150 bis 160°) erhalten; es zeigt silberweifse, atlasglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 187 bis 188°, die in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol schwieriger sich lösen.

A. Staub und W. Smith (1) constatirten, dafs *Isodinaphtyl* (2) durch die gebräuchlichen Oxydationsmittel (Salpetersäure, Permanganat) nicht in eine Naphtoësäure übergehe, sondern dafs je nach der Stärke des Mittels, z. B. Salpetersäure, sich Nitroproducte oder Phtalsäure resp. (bei Anwendung von Permanganat) nur die letztere sich bilde. Verwendet man Chromsäure (31 g auf 10 g Dinaphtyl) in Eisessig, letzteren in einer zur Lösung des Kohlenwasserstoffs einerseits und andrerseits der Chromsäure genügender Menge, so entsteht *Isodinaphtylchinon* $C_{20}H_{10}O_4$. Die Reaction wird anfangs bei etwas erhöhter, später bei der Temperatur des Wasserbades ausgeführt, wonach die Masse in 6 Vol. Wasser gegossen wird. Das ausfallende

(1) Chem. Soc. J. 47, 104. — (2) JB. f. 1876, 416; f. 1877, 391.

Chinon wird in üblicher Weise gewaschen, getrocknet und sodann zunächst aus Benzol und endlich Eisessig wiederholt auskrystallisirt. Der reine Körper zeigt ein gelbes amorphes Pulver, das in Lösungsmitteln (am besten Eisessig) nur spärlich löslich ist, sowie zwischen 250 und 260° schmilzt. — *Tetranitroïsodinaphtyl* $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$ erhält man durch allmähliches Eintragen von 10 g Isodinaphtyl in 120 Thle. (?) Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht, event. unter Abkühlen. Später muſs noch auf dem Wasserbade erhitzt und sodann Alles in einen groſsen Ueberschuſs von Wasser gegossen werden, wonach sich der Körper in gelben Flocken abscheidet. Diese sind zunächst nach dem Abwaschen im Vacuum unter dem Exsiccator zu trocknen und sodann mit der Vorsicht aus Alkohol umzukrystallisiren, daſs die heiſse Lösung sich sehr langsam abkühlt, wodurch das Ausfallen der Nitroverbindung in harziger Form vermieden wird. Man erhält es derart als bräunlichgelbes Pulver, das von sämmtlichen Lösungsmitteln nur wenig aufgenommen wird. Am besten löst Salpetersäure, aus welcher Auflösung es durch Wasser in gelben Flocken ausfällt. Es schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 150°. Erhitzt man dieses Nitroproduct in Eisessig auf dem Wasserbade und giebt Zinkstaub hinzu, so entsteht *Tetraamidoïsodinaphtyl* $C_{20}H_{10}(NH_2)_4$, welches aus der Rohmasse durch Abfiltriren vom Ueberschuſs des Zinkstaubs, Eingieſsen des Filtrats in Wasser, Trocknen der sich abscheidenden Flocken im Vacuum und Umkrystallisiren aus Toluol rein erhalten wird und zwar in Gestalt eines grau gefärbten Pulvers, welches in Alkohol wenig, leichter in Toluol sowie Eisessig löslich ist. Es schmilzt unter Zersetzung zwischen 164 und 165°.

E. Serrant (1) hat die sogenannte *Harzessenz* (2) näher untersucht und daraus einen complexen Kohlenwasserstoff, das *Rosolen* $C_{32}H_{16}$ dargestellt, welcher der Hauptbestandtheil des rohen *Retinols* (3) ist. Um diesen daraus zu gewinnen, sammelt

(1) Compt. rend. **101**, 953. — (2) JB. f. 1880, 1081 f. — (3) Daselbst, 1367.

man die bei 280° siedenden Antheile der Harzessenz, die ein dickes, braunes oder dunkelgrünes Oel repräsentiren, und destillirt dieses mit einem gleichen Volum von schwach alkalisch gemachtem Wasser, wonach das Product mit einer kleinen Menge von Bleiglätte gewaschen (?) wird. Derart erhält man das reine Rosolen in Gestalt eines gelben oder gelblichen, dem Süfsmandelöl ähnlichen Oeles, welches einen schwachen eigenthümlichen Geschmack besitzt, fast geruchlos und auf den Organismus so gut wie ohne Wirkung ist. In Wasser und Alkohol löst sich der Körper nicht, jedoch in Aether, ätherischen und fetten Oelen; sein spec. Gewicht beträgt 0,950. Trotz der einheitlichen empirischen Zusammensetzung ist jedoch der Kohlenwasserstoff keine einheitliche Substanz, wie sich schon aus seinem unregelmäfsigen Siedepunkt ergiebt, welcher von 205° aufwärts bis 315° steigt, wonach eine völlige Zersetzung eintritt. Mit Alkali liefs sich daraus ein wenig einer phenolartigen Substanz abscheiden. — Als technisches Product läfst sich das Rosolen zum Ausziehen *flüchtiger Oele* aus Blumen u. s. w., sowie als *Antisepticum* verwenden.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

H. Spindler (1) untersuchte eine Anzahl von *Halogenverbindungen* der *Fettreihe* auf ihr Verhalten gegen Jodcalcium und zwar gegen das im Krystallwasser geschmolzene Salz. Die betreffende Substanz wurde zu dem Ende in ein Röhrchen eingeschlossen, dieses in ein gröfseres Rohr nebst dem Jodid eingeführt und nach dem Zuschmelzen des letzteren Rohres (welches zu evacuiren war) durch Zertrümmerung des ersteren in Reaction gebracht derart, dafs Er das Ganze 120 Stunden hindurch im Luftbade auf 70 bis 75° erhitzte. Nach der Einwirkung trennte Er eine etwa vorhandene feste organische Verbin-

(1) Ann. Chem. **231**, 257 bis 285.

dung durch Filtration ab, befreite sie von Jod und Calciumsalz durch Waschen mit Wasser und trocknete sie über Schwefelsäure, während das freie Jod in der Auflösung der Halogenverbindungen des Calciums durch längeres Kochen nebst den flüchtigen organischen Verbindungen entfernt und derart eine Lösung reiner anorganischer Halogenüre erhalten wurde. Befand sich in der Röhre flüssige Substanz, so goſs Er sie aus, entfärbte sie durch Quecksilber, bestimmte ihren Siedepunkt und regenerirte später das letztere aus dem entstandenen Quecksilberjodid durch Kochen mit Eisenfeilen und Wasser. Die Gröſse des in Umsetzung getretenen Jodes erfuhr Er aus der Analyse der reinen anorganischen Halogenverbindungen, welche bei Gegenwart von Brom derart ausgeführt wurde, daſs Er zunächst das Jod mittelst Salpetrigsäure in Freiheit setzte, in Schwefelkohlenstoff aufnahm und diese Jodlösung mit Natriumthiosulfat titrirte. Chlor und Brom resp. Chlor und Jod allein wurden durch Fällung der Silbersalze und Glühen der letzteren im Chlorstrom bestimmt. Die Resultate waren die folgenden: *Methylenchlorür* (2,8 g + 9,7 g Jodcalcium) lieferte 63,38 Proc. (der theoretischen Menge) an Methylenjodür; *Chloroform* (1,35 g + 5,0 g Jodcalcium) 17,40 Proc. Jodoform; *Tetrachlorkohlenstoff* (2,3 g + 8,8 g Jodcalcium) 14,44 Proc. *Tetrajodkohlenstoff* (1); *Aethylenchlorür* (1,4 g + 4,2 g Jodcalcium) 86,25 Proc. *Aethylenjodür*; eine Ausbeute, wonach gegenüber der früheren (2) diese Methode der Bereitung geeigneter erscheint. *Aethylidenchlorid* (1,6 g + 4,7 g Jodcalcium) ergab 40,60 Proc. Aethylidenjodid; *Monochloräthylenchlorür* (1,5 g + 5,0 g Jodcalcium) nur 7,22 Proc. einer nicht näher untersuchten Verbindung; *Tetrachloräthan* (3) desgleichen 1,32 Proc., *Pentachloräthan* 1,72 Proc. Umsatz. *Hexachloräthan* trat nachweislich nicht in Reaction. Aus normalem *Propylbromid* (3,0 g + 3,6 g Jodcalcium) resultirte 76,6 Proc. Propyljodid; aus *Isopropylbromid* (3,1 g + 3,8 g Jodcalcium) 82,07 Proc. Jodid; aus *Allylchlorid* (2,1 g + 4,1 g Jodcalcium) 96,29 Proc. *Allyljodid*; wo-

(1) JB. f. 1874, 317. — (2) JB. f. 1864, 483. — (3) JB. f. 1880, 38.

nach zur Bereitung des letzteren diese Methode recht gut sich eignet. *β-Dichlorhydrin* zerfiel beim Erhitzen mit Jodcalcium völlig unter Abscheidung von Kohle, ebenso *Trichlorhydrin*. *Acetylchlorid* (3,4 g + 6,4 g Calciumjodid) gab 39,2 Proc. Acetyljodid; *Monochloressigsäure-Aethyläther* (3,1 g + 3,75 g Jodcalcium) 93,05 Proc. *Monojodessigsäure-Aethyläther* (1); Dichloressigsäure-Aethyläther (2,75 g + 5,15 g Jodcalcium) 91,92 Proc. *Dijodessigsäure-Aethyläther* (2). *Monochloracetylchlorid* trat mit äquivalenten Mengen Jodcalcium allerdings in Reaction; es gelang jedoch nicht, das vermuthlich entstandene *Monojodacetyljodid* rein abzuscheiden. *Aethylenchlorobromid* (3,8 g + 7,8 g Jodcalcium) lieferte Aethylenjodür zu 92,96 bis 96,76 Proc.; *Aethylidenchlorobromid* (2,65 g + 5,5 g Jodcalcium) entsprechend Aethylidenjodür; *Chloral* und *Dichlordinitromethan* (3) ergaben ein unbestimmtes Resultat. — Anschliefsend hieran untersuchte Er noch die Einwirkung von Jodcalcium auf *Monochlor-*, *p-Dichlorbenzol* und *Chlorpikrin*; erstere beiden wurden überhaupt nicht angegriffen, letzteres wurde unter Abscheidung von Kohle völlig zersetzt.

Nach J. Regnauld (4) soll, den geläufigen Angaben entgegen, dagegen in Uebereinstimmung mit früheren Ansichten, auch völlig reines *Chloroform*, wenn es dem Licht und der Luft zugleich ausgesetzt wird, sich zersetzen. Zur Conservirung für pharmaceutische Zwecke empfiehlt Er einen geringen Zusatz ($^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$) von Aethylalkohol.

G. Chancel und F. Parmentier (5) erhielten ein *Hydrat* des *Chloroforms* $CHCl_3 . 18 H_2O$, als Sie längere Zeit im schmelzenden Eise Chloroform unter häufigem Umrühren verweilen liefsen, und zwar mit der Vorsicht, dafs die Temperatur stets in der Nähe von 0° verblieb. Die Bereitung ist indefs etwas mühselig und wird nur unter den Umständen leicht, wenn man im Stande ist, dem Gemisch schon fertiges Hydrat

(1) JB. f. 1859, 357; f. 1872, 494. — (2) JB. f. 1860, 316. — (3) JB. f. 1884, 570; dieser JB. S. 722. — (4) Chem. Centr. 1885, 138. — (5) Compt. rend. **100**, 27.

hinzuzufügen. Durch stärkeres Abkühlen läfst sich ebenfalls eine gröfsere oder sichere Ausbeute nicht erreichen. Dieses Chloroformhydrat präsentirt sich in Form farbloser Blätter, die eine ziemliche Gröfse erreichen können; es schmilzt bei 1,6°. Die *Bildungswärme*, welche der *Schmelzwärme* gleich ist, beträgt 22,9 cal.

F. Raschig (1) reducirte sowohl *Chlorpikrin* CCl_3NO_2 als *Dichlordinitromethan* (2) mit Zinn und Salzsäure, wobei Er fand, dafs ersteres dabei eine totale Zersetzung in Chlorcyan, Wasser und Salzsäure, letzteres in Hydroxylamin und Salzsäure bezw. in Salmiak erleidet. Zur Darstellung des Dichlordinitromethans, welches Er *Dinitrodichlormethan* nennt, empfiehlt Er, 200 g rohes *Napthalintetrachlorid* in einer mit Vorlage verbundenen Retorte mit 400 ccm rauchender Salpetersäure zu übergiefsen, nach Ablauf der eintretenden Reaction zu erwärmen, bis der Retortenrückstand stark zu schäumen beginnt, das Destillat mit dem doppelten Volum Wasser zu verdünnen und mit Wasserdampf zu destilliren. Das danach übergehende Dichlordinitromethan ist mittelst Chlorcalium zu entwässern; beim Erwärmen mit alkoholischem Kali liefert es sogleich *Monochlordinitromethankalium* (3).

J. Sakurai (4) hat das schon früher von Ihm (5) erwähnte *Methylenchlorojodid* in gröfserer Menge und zwar auf die Weise erhalten, dafs Er Monochlorjod im Ueberschufs auf *Methylenjodür* bei gewöhnlicher Temperatur wirken liefs. Das Chlorjod wird in kleinen Antheilen unter Schütteln hinzugefügt zur Vermeidung einer gröfseren Temperaturerhöhung; später destillirt man vom ausgeschiedenen Jod ab und fractionirt. Zum Unterschied von der früheren Angabe wurde nunmehr der Siedepunkt des neuen Körpers zu 109 bis 109,5° (unter 760,4 mm) festgesetzt; die Dichte ist gleich 2,44 bei 14,5°.

Nach A. Ssabanejew (6) verfährt man zur Darstellung des *Monobromacetylens* (7) derart, dafs man *Acetylenbromür* (60 g)

(1) Ber. 1885, 3326. — (2) JB. f. 1884, 570. — (3) Daselbst. — (4) Chem. Soc. J. 47, 198. — (5) JB. f. 1882, 1047 f. — (6) Ber. (Ausz.) 1885, 374. (7) JB. f. 1865, 398.

in Natron (19 g) und Wasser (20 g) löst und in einer Stickstoffatmosphäre 70 ccm absoluten Alkohols zutropft, zugleich unter Erwärmen derart, dafs eine beständige ruhige Gasentbindung statthat. Das entweichende Bromacetylen ist zu waschen und über Chlorcalcium zu trocknen und kann es danach mittelst Schnee und Kochsalz (innerhalb einer Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre) verdichtet werden. Das so erhaltene Bromacetylen ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche am Lichte zunächst gelb und trübe wird und sodann später (nach einem Monat) sich in ein curcumafarbenes Pulver verwandelt. Aus letzterem liefs sich durch Ausziehen mit Aether 12 Proc. einer in feinen Nadeln aus Alkohol krystallisirenden Substanz gewinnen, die sich als das symmetrische *Tribrombenzol* (Schmelzpunkt 120°) erwies. Hiernach erleidet also das Monobromacetylen am Lichte eine *Polymerisation.*

Aus einer, mit vielen Daten versehenen Untersuchung von C. Kerez (1) über die gegenseitigen Umsetzungen von Aluminiumchlorid, -bromid und -jodid mit *Propylchlorid* und *Propyljodid*, welche Daten hier nicht gebracht werden können, ist als wesentliches Resultat hervorzuheben, dafs nur das Aluminiumchlorid und auch dieses nur bei höherer Temperatur aus einem Alkoholjodid ein Grenzkohlenwasserstoff *(Propan)* bildete, während die anderen Combinationen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff : *Propylen* lieferten. Demzufolge giebt Aluminiumchlorid mit Propyljodid im Rohr bei 120° Propan, während eigenthümlicher Weise Aluminiumjodid mit Propylchlorid in gleicher Art Propylen erzeugt. Die Menge des entstandenen Propans steigerte sich bei Anwendung wechselnder Quantitäten Aluminiumchlorid bis höchstens 75 Proc. Zugleich scheint auch Kohlenwasserstoff-Bromaluminium (2) zu entstehen. — Auf den Verlauf der Reactionen übt der Druck keinen erheblichen Einflufs aus.

L. Henry (3) beschrieb einige Körper, die Er mittelst

(1) Ann. Chem. **231**, 285 bis 307. — (2) Gustavson, JB. f. 1884, 515; f. 1878, 380 f. — (3) Compt. rend. **101**, 1158.

Trimethylenchlorobromür $CH_2Cl-CH_2-CH_2Br$ (1) erhielt. Läfst man dieses in alkoholischer Lösung auf Cyankalium einwirken, so entsteht *γ-Monochlorbuttersäurenitril* $CH_2Cl-CH_2-CH_2-CN$, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem unangenehmem Geruch und bitterem Geschmack, die bei 10° die Dichte 1,1620 besitzt (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur) sowie zwischen 195 und 197° unzersetzt siedet. Erhitzt man dieses Nitril nach der Auflösung in conc. Chlorwasserstoffsäure mit dieser auf dem Wasserbade, so erhält man *γ-Monochlorbuttersäure* $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$, bestehend aus einer farblosen, dicken Flüssigkeit von schwachem Geruch und brennendem Geschmak mit der Dichte 1,2498 bei 10°. In Wasser ist sie wenig löslich, beim Abkühlen mittelst Natriumsulfat und Chlorwassserstoffsäure krystallisirt sie, wonach sie wiederum bei 10 bis 10,5° schmilzt. Unter gewöhnlichem Druck kann man die Säure nicht destilliren; sie zersetzt sich vielmehr bei 180 bis 185° in Chlorwasserstoffsäure und *Butyrolacton* (2), dessen Dichte Er bei 10° = 1,1295 fand. Es scheint, dafs diese Bildungsweise sich zu einer Darstellungsmethode des Lactons eignet. — Folgende Ester der γ-Chlorbuttersäure wurden ferner noch derart gewonnen, dafs das obige Nitril statt mit Salzsäure allein, in Auflösung von Methyl- resp. Aethylalkohol mit dieser (welche gasförmig einzuleiten war) erhitzt wurden : 1) *γ-Monochlorbuttersäure-Methyläther* $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOCH_3$ vom Siedepunkt 173 bis 174° unter 758 mm Druck und der Dichte 1,1894 bei 10°; 2) *γ-Monochlorbuttersäure-Aethyläther* $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ vom Siedepunkte 183 bis 184° und der Dichte 1,1221 bei 10°. — Mittelst Phosphortrichlorid verwandelt sich die γ-Chlorbuttersäure leicht in *γ-Monochlorbutyrylchlorid* $CH_2Cl-CH_2-CH_2-COCl$, eine farblose Flüssigkeit mit der Dichte 1,2679 bei 10° und dem Siedepunkt 173 bis 174° unter 750 mm. Dasselbe geht durch Ammoniak in *γ-Monochlorbuttersäureamid* $CH_2Cl-CH_2-CH_2-CONH_2$ (das

(1) = *(Normal-)Monochlorbrompropylen*, JB. f. 1874, 334. — (2) JB. f. 1884, 1057.

übrigens auf die gleiche Weise auch aus γ- Chlorbuttersäure-Methyläther entsteht) über, welches letztere eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung vorstellt, die bei 88 bis 90° schmelzen und nicht destillirbar sind.

W. H. Perkin jun. (1) erhielt *Trimethylenjodür* $CH_2J-CH_2-CH_2J$ (2) aus Trimethylenbromür (3) mittelst Jodkalium im Ueberschuſs sowie in alkoholischer Lösung. Man erwärmt die Ingredienzien etwa vier Stunden hindurch auf dem Wasserbade, versetzt nach beendigter Reaction das Product mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit etwas Wasser, entfernt etwas freies Jod mit Quecksilber, trocknet über Chlorcalcium und fractionirt nach dem Abdestilliren des Aethers. Die neue Verbindung siedet unter 250 mm bei 179°; unter Atmosphärendruck, allerdings nicht ganz unzersetzt, zwischen 215 und 220°; bei — 10° erstarrt sie noch nicht. Bei 4° besitzt sie das spec. Gewicht 2,59617; bei 15° 2,57612; bei 25° 2,56144.

Das gleiche, oben erwähnte *Trimethylenjodür* hat nach einer Mittheilung von L. Henry (4) Dieser gleichfalls erhalten. Nach Ihm siedet dasselbe unter 763 mm bei 224° und bleibt es bei — 20° noch flüssig. — Letzterer gab den Schmelzpunkt des *Aethylenjodürs* gegenüber den gebräuchlichen Angaben (73°) zu 82° an und endlich machte Er, anschlieſsend an frühere Untersuchungen (5) auf *Schmelz-* und *Siedepunktsregelmäſsigkeiten* zwischen den *Aethylenderivaten* aufmerksam, auf welche hier indeſs nur verwiesen werden kann.

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

K. Gasiorowski und A. F. Wayss (6) fanden, daſs ganz allgemein *Chlor-* und *Bromverbindungen* von *aromatischen*

(1) Ber. 1885, 221. — (2) JB. f. 1881, 512. — (3) JB. f. 1879, 385. — (4) Ber. 1885, 519. — (5) Dieser JB. S. 623. — (6) Ber. 1886, 1936 bis 1942.

Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen der betreffenden Diazobenzolchloride resp. -bromide mit überschüssiger conc. Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure zu erhalten seien und zwar derart, dafs man direct zu dem Rohproduct aus Amin und Natriumnitrit die Säure hinzufügt und sodann allmählich erhitzt. Auf die Art wurde erhalten : *Monochlorbenzol*, *Monobrombenzol*, *o-* und *p-Monochlortoluol*, *α-* und *β-Monochlornaphtalin*, *β-Monobromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 58 bis 59° (1) und *p-Dichlordiphenyl* (2) (aus Benzidin).

C. Willgerodt (3) hat auf der Strafsburger Naturforscher-Versammlung einen Vortrag gehalten über gemischte *aromatische Halogenverbindungen*, welche allgemein derart bereitet wurden, dafs Er dem Benzol oder Benzolderivat, nachdem es mit dem Halogen versetzt war, Eisen in Form von Eisendreh- oder Eisenfeilspänen hinzubrachte. Auf die Art lassen sich eine Reihe von Benzolderivaten, welche sonst nur auf Umwegen entstehen, direct erhalten. Die Eigenschaften der derart dargestellten, resp. rein erhaltenen Chlorbrom- resp. Chlorjodbenzole, die einerseits aus Chlorbenzolen, andrerseits aus Brom- resp Jodbenzolen entstehen, sind nachstehend angegeben : *a-o-Dichlorbrombenzol* $C_6H_3(Br_{[1]}, Cl_{[4]}Cl_{[5]})$; Flüssigkeit vom Siedepunkte 225 bis 230°, die in einer Kältemischung erstarrt. *Trichlor-s-brombenzol (s-Bromtrichlorbenzol)* $C_6H_2(Br_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[4]}Cl_{[5]})$, ein Körper vom Schmelzpunkt 140 bis 141°. *s-Monochlortribrombenzol* $C_6H_2(Cl_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}Br_{[5]})$ schmilzt bei 161°. *s-o-Dichlor-o-dibrombenzol* $C_6H_2(Cl_{[1]}Cl_{[2]}Br_{[4]}Br_{[5]})$ schmilzt bei 150°. *p-Dichlor-p-dibrombenzol* $(C_6H_2Cl_{[1]}Br_{[2]}Cl_{[4]}Br_{[5]})$, genannt *s-Monochlorbromchlorbrombenzol*, vom Schmelzpunkt 147°, soll mit der soeben angegebenen Verbindung isomer sein. *Monochlorpentabrombenzol* C_6ClBr_5 krystallisirt in weifsen, bei 300° schmelzenden Nadeln. *p-Dichlor-s-tetrabrombenzol* $C_6Cl_{[1]}Cl_{[4]}Br_4$ schmilzt bei 270°. *s-Tetrachlor-p-dibrombenzol* $C_6Br_{[1]}Br_{[4]}Cl_4$ schmilzt bei 242 bis 243°. *o-Dichlor-v-tetrabrombenzol* $C_6Cl_{[1]}Cl_{[2]}Br_4$,

(1) Brunel, JB. f. 1884, 558. — (2) JB. f. 1879, 536. — (3) Chem. Centr. 1885, 833 (Ausz.).

bei 273° schmelzende Nadeln. *a-Trichlor-a-Tribrombenzol* $C_6Cl_{[1]}Cl_{[2]}Cl_{[4]}Br_3$, bei 255 bis 260° schmelzende Nadeln. — Von Bromjodbenzolen wurden rein gewonnen : *p-Monobromjodbenzol* $C_6H_4Br_{[1]}J_{[4]}$ aus Brom mit Jodbenzol. Aus Alkohol zeigt der Körper Krystalle vom Schmelzpunkt 92°. *s-Tribromjodbenzol* $C_6H_2J_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}Br_{[5]}$ aus Jodbenzol in Chloroformlösung; Schmelzpunkt 164 bis 165°.

Im weiteren Verlauf Seiner (1) Untersuchungen über die Bildung von *Bromverbindungen* der *aromatischen Reihe* kam Julian Schramm (2) zur Ueberzeugung, daſs ähnlich der Entstehung des *p-Brombenzylbromids* (1), welches (wie früher nicht hervorgehoben) wesentlich durch die Einwirkung des *Lichts* entsteht, auch andere Bromsubstitutionsproducte sich unter Beihülfe des Lichts bei der Bromirung darstellen lassen. So fand Er, daſs selbst im zerstreuten Tageslichte und bei 0°, namentlich aber im Sonnenlichte, das *Aethylbenzol* nicht in p-Bromäthylbenzol (3), sondern in die von Thorpe (4) erhaltene Verbindung *(Benzoläthylbromid)*, welche Dieser Bromäthylbenzol genannt hat und die identisch ist mit dem von Radziszewski (5) untersuchtem *α-Phenylbromäthyl*, übergeht. Wird letzeres im directen Sonnenlichte von Neuem mit Brom (1 Mol.) behandelt, so erfolgt wiederum eine zweite Substitution in der Seitenkette und man erhält eine Verbindung, die sich bei der Destillation zersetzt und die deshalb lediglich durch Waschen mit Natronlauge und Wasser gereinigt werden kann. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium gab dieselbe Zahlen für ein Styrolbromür, womit es indeſs *isomer* ist, weshalb ihm die Constitutionsformel $C_6H_5-CBr_2-CH_3$ gegeben werden muſs. Schramm nennt dasselbe *Phenylbromacetol*; durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt. — Behandelt man das α-Phenylbromäthyl (Benzoläthylbromid) in obiger Weise, aber im zerstreuten Tageslichte, mit Brom, so entsteht *Styrolbromür* (neben etwas Phenylbromacetol) und zwar vom Schmelzpunkt 72 bis 72,5° (6). — Wird Aethylbenzol mit

(1) JB. f. 1884, 577. — (2) Ber. 1885, 350, 606, 1272. — (3) Fittig, JB. f. 1865, 516. — (4) JB. f. 1869, 411. — (5) JB. f. 1874, 389. — (6) Vgl. JB. f. 1873, 358.

Brom in absoluter Finsternifs behandelt, so entsteht ein bei 202 bis 204° siedender, bei —20° nicht erstarrender Körper: *Monobromäthylbenzol* $C_6H_4Br-C_2H_5$, der sich indefs als ein Gemenge von *o*- und *p*-Derivat erwies, weil er mit (unzureichenden Mengen) Kaliumpermanganat oxydirt ein Gemenge von *o*- und *p*-Brombenzoësäure gab. *Benzol* giebt sowohl in absoluter Finsternifs als zerstreutem Tageslichte als directem Sonnenlichte mit Brom lediglich Monobrombenzol, nachweislich ohne höhere Substitutionsproducte; die Menge des Brombenzols betrug übrigens höchstens 49 Proc., selbst bei 20 tägiger Einwirkung. — *Toluol* liefert, wie bekannt, im zerstreuten Tageslichte als in der Finsternifs ein Gemenge von o- und p-Monobromtoluol. Operirt man jedoch im directen Sonnenlichte, so erhält man *Benzylbromid*; bei Gegenwart von Jod erhält man aber auch in diesem Falle das Gemenge der beiden Bromtoluole. Auch durch Chlor entsteht im Sonnenlichte, selbst beim Abkühlen mit eiskaltem Wasser, statt der Chlortoluole *Benzylchlorid*, resp. *Benzalchlorid* oder *Benzotrichlorid*. — Ganz analog wie nach Obigem auf Aethylbenzol, so wirkt Brom bei absoluter Finsternifs auch auf *Propylbenzol* ein unter Entstehung von *Monobrompropylbenzol* $C_6H_4Br-C_3H_7$ (Siedepunkt 221 bis 223°), welches aber auch wie das Bromäthylbenzol aus einem Gemenge von *o*- und *p-Derivat* bestand, wie seine Oxydationsproducte mit Permanganat (50 g auf 15 g Kohlenwasserstoff + 700 ccm Wasser) bewiesen. Im directen Sonnenlichte bildet Propylbenzol mit Brom *Phenylpropylbromid* (1), für dessen Structur Er die Formel $C_6H_5-CHBr-CH_2-CH_3$ annimmt. Letzteres geht durch weitere Einwirkung von Brom im Sonnenlichte in ein nicht rein dargestelltes Bromid über, das Er für *Aethylphenyldibromketol* $C_6H_5-CBr_2-CH_2-CH_3$ ausgiebt. In der Finsternifs lieferte Phenylpropylbromid mit Brom *Allylbenzolbromid* (2). — Aus *Butylbenzol* mit Brom (2 Mol.) im Sonnenlicht erhält man ein unbeständiges, öliges, nicht rein gewonnenes Product, das Er für *Propylphenyldibromketol* $C_6H_5-CBr_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ansprach.

(1) Phenylbrompropyl, JB. f. 1874, 393. — (2) JB. f. 1874, 393.

Operirt man so, daſs der Kohlenwasserstoff zunächst mit 1 Mol. Brom im Sonnenlicht, sodann mit der gleichen Menge desselben, aber unter Ausschluſs des Lichts, und zwar dieſsmal in der Wärme, zusammengebracht wird, so bildet sich *Phenylbutylenbromid* (1). — *p-Xylol* liefert im Dunkeln mit Brom wesentlich *Monobrom-p-xylol* (2), daneben auch etwas Dibromderivat; im zerstreuten Tageslichte sind die Producte : Monobrom-p-xylol neben etwas Xylyl- und sehr wenig Xylylenbromid; im Sonnenlichte *p-Xylylenbromid* (3). *m-Xylol* giebt analog *Monobrom-m-xylol* (im Dunkeln) und *m-Xylyl-* resp. *m-Xylylenbromid* (4) (im Sonnenlicht), sowie endlich *o-Xylol* das *Monobrom-o-xylol* (im Dunkeln) und *o-Xylyl-* resp. *Xylylenbromid* (im Sonnenlicht) (5).

J. Zingel (6) unterzog das von Bodewig (7) bereits gemessene *Benzolhexachlorid* einer erneuten krystallographischen Untersuchung, welche letztere ein wenig von den früheren abweichende Resultate gab. Ersterer fand : Krystallsystem monoklin. $a : b : c = 0{,}4969 : 1 : 0{,}5075$; $\beta = 69^{0}6'$. Beobachtete Formen : (100) $\infty P \infty$, (010) $\infty P \infty$, (001) $0P$, (011) $P \infty$, ($\bar{1}01$) $+ P \infty$, (120) $\infty P 2$, (140) $\infty P 4$, ($\bar{1}11$) $+ P$. Beobachtete Winkel (100) : (001) $= 69^{0}6'$, (010) : (011) $= 64^{0}38'$, (001) : ($\bar{1}01$) $= 56^{0}20'$, Spaltbarkeit vollkommen nach (010). Die Ebene der optischen Axen ist (010); die erste Mittellinie $42^{0}25'$ gegen die Axe c im stumpfen Axenwinkel β gegen c geneigt. $2E = 61^{0}15'$; $2H_{\alpha} = 40^{0}29'$ für Na, $40^{0}47'$ für Li und $40^{0}58'$ für Tl. Die Doppelbrechung ist schwach und positiv, geneigte Dispersion erkennbar.

In ähnlicher Weise wie das neue Benzolhexachlorid (8) hat J. Meunier (9) auch das bis jetzt nicht näher studirte *Benzolhexabromid* $C_6H_6Br_6$ erhalten und zwar derart, daſs Er in siedendes Benzol, das im Sonnenlichte stand, das berechnete Quantum Brom eintropfen lieſs. Nach dem Erkaltem der Masse

(1) JB. f. 1876, 399. — (2) JB. f. 1874, 387. — (3) JB. f. 1882, 412. — (4) Daselbst. — (5) Daselbst, 413. — (6) Zeitschr. Kryst. **10**, 415 (Ausz.). — (7) JB. f. 1879, 387. — (8) JB. f. 1884, 574 f. — (9) Compt. rend. **101**, 378.

scheidet sich das Bromid ab, das in üblicher Weise mit Alkali u. s. w. zu waschen ist und nach dem Trocknen sublimirt werden kann. Zunächst verdichtet sich hierbei etwas Tribrombenzol und danach die weifsen Krystalle des Hexabromids. Sie sind sodann schliefslich aus einem Gemenge von kochendem Alkohol und Benzol umzukrystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind monokline Prismen vom Schmelzpunkt 212° mit den Flächen p, g', e', $a^{1/m}$ und den beobachteten Winkeln : g' : m = 133°37', p : c = 153°57', p : a = 122°25' und p : m = 104°52'. Axenwinkel : z : x = 69°14'; a : b : c = 1,0191 : 1 : 0,523. Die stumpfe positive Bisectrix hat die Base $2 H_o$ = 126° für Roth. Dispersion sehr stark $\varrho < r$. Der Körper ist isomorph mit dem von Bodewig (1) gemessenen *Benzolhexachlorid*. — In der Mutterlauge von der rohen Abscheidung des Hexabromids fand sich Monobrombenzol.

Bei der weiteren Untersuchung Seines (2) zweiten *β-Benzolhexachlorids* fand J. Meunier (3), dafs dasselbe sich beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade während einer Stunde neben Chlorwasserstoffsäure in ein neues: *viertes Trichlorbenzol* zerlege, welches letztere sich dadurch von den bekannten drei Isomeren unterscheidet, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur zunächst flüssig bleibt, erst in einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) erstarrt und sodann bei 17° schmilzt (4). Es bildet Prismen. Durch Salpetersäure entsteht daraus ein *Trichlormononitrobenzol* in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 57°. — Gegenüber Schüpphaus (5) bemerkte Er, dafs das neue Benzolhexachlorid keineswegs doppelbrechend, sondern indifferent gegen das polarisirte Licht sei.

E. Lellmann und C. Klotz (6) haben eine Untersuchung über *Dichlortoluole* (7) veröffentlicht. „Unsymmetrisches"

(1) JB. f. 1879, 387. — (2) JB. f. 1884, 574 f. — (3) Compt. rend. **100**, 358. — (4) Vgl. auch Jungfleisch, JB. f. 1868, 349. — (5) JB. f. 1884, 575. — (6) Ann. Chem. **231**, 308 bis 326. — (7) Beilstein und Geitner, JB. f. 1866, 588 f.; Neuhof, JB. f. 1868, 360; Aronheim und Dietrich, JB. f. 1875, 373.

o-Dichlortoluol $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, Cl_{[4]})$ entsteht aus p-Acettoluid (50 g), das zunächst in *m-Monochlor-p-acettoluid* überzuführen war. Dazu wurde es in Eisessig (300 g) gelöst, sodann wurde mit Eiswasser gekühlt und in diese Lösung so lange Chlor geleitet, bis sie dunkelroth geworden und krystallinische Flocken darin auftraten. Man versetzt nunmehr mit Wasser, wodurch eine ölige Abscheidung entsteht, welche bald krystallinisch wird, die danach vom Eisessig abzusaugen und sodann aus Alkohol umzukrystallisiren ist; oder man krystallisirt direct aus Alkohol um. Zum Unterschied von den Angaben Wroblewsky's (1) fanden Sie indeſs den Schmelzpunkt dieses Chloracettoluids zu 115° und beobachteten Sie den gleichen ebenso an einem Präparate, welches Sie direct durch Acetyliren von *m-Monochlor-p-toluidin* (2) erhielten. Letzteres stellten Sie im Uebrigen aus dem obigen rohen Chloracettoluid durch Kochen mit Salzsäure und sodann Sodalösung dar und reinigten es durch Destillation mit Wasserdampf, wonach Sie es destillirten und auf die Weise seinen Siedepunkt zu 218 bis 219° (732 mm Barometerstand) fanden. Zur Ueberführung in das Dichlortoluol wurden 28 g seines salzsauren Salzes in der gleichen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst unter Zusatz von 100 g Wasser, sodann unter guter Kühlung 11,5 g Natriumnitrit in 100 g Wasser hinzugefügt und die erhaltene Lösung der Diazoverbindung nach Sandmeyer (3) in 75 g kochende 10procentige Kupferchlorürlösung eingetragen. Nach der Zersetzung destillirt man mit Wasserdampf, schüttelt das übergehende Oel mit Natronlauge, wäscht, trocknet und fractionirt, wonach man das *o-Dichlortoluol* als stark lichtbrechende farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 200,5° (unter 741 mm Druck) erhält. Mittelst verdünnter Salpetersäure (4 Vol. Säure zu 9 Vol. Wasser) lieſs sich dasselbe, wenn es im Rohr auf 130 bis 140° damit erhitzt wurde, leicht zu *o-Dichlorbenzoësäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[3]}, Cl_{[4]})$ (4) oxydiren. — „Unsymmetrisches“

(1) 99°; JB. f. 1869, 681. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1884, 467. — (4) 201° Schmelzpunkt; Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1869, 553; vgl. JB. f. 1875, 374 (*α-Dichlorbenzoësäure*).

m-Dichlortoluol bereiteten Sie aus *o-Monochlor-p-nitrotoluol* (1), indem Sie es zunächst durch Zinn und Salzsäure amidirten, das Toluidin sodann nach obiger Art in die Diazoverbindung verwandelten und diese mit Kupferchlorürlösung zersetzten. Das m-Dichlortoluol siedet bei 194° (745 mm Druck); es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, wohlriechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,24597 bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°. Mit Salpetersäure der oben angegebenen Stärke im Rohr bei 140° liefert es eine *m-Dichlorbenzoësäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[2]}Cl_{[4]})$, welche bei 158° schmilzt, sowie in langen weißen biegsamen Nadeln sublimirt (2). Ihr *Baryumsalz* $[(C_6Cl_3COO)_2Ba]_2 . 7 H_2O$ krystallisirt in Nadeln. — Um *p-Dichlortoluol* $C_6H_3(CH_{3[1]}Cl_{[2]}Cl_{[5]})$ zu gewinnen, wurde o-Acettoluid chlorirt und zwar in ganz analoger Weise, wie oben für p-Acettoluid beschrieben, lediglich mit dem Unterschiede, daß der leichteren Löslichkeit des Orthoderivates wegen eine geringere Menge Eisessig vonnöthen war. Behandelt man das Product, nachdem es aus Alkohol umkrystallisirt war, mit concentrirter Salzsäure am Rückflußkühler, so entsteht *chlorwasserstoffsaures m-Monochlor-o-toluidin* $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, Cl_{[5]}) . HCl$, röthliche glänzende Blättchen, die sich ziemlich in heißem Wasser lösen und aus Alkohol in schillernden Tafeln ausfallen. Die hieraus durch Soda erhaltene Base : *m-Monochlor-o-toluidin* $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}Cl_{[5]})$ reinigt man durch Destillation mit Wasserdampf, preßt nach dem Erstarren unter kaltem Wasser mit Filtrirpapier ab und destillirt, wonach man sie in Gestalt eines zwischen 236 bis 238° siedenden, bei niederer Temperatur fest werdenden und sodann zwischen 29 und 30° schmelzenden Körpers erhält, der in diesem Zustande weiße harte glänzende Krystalle bildet. Das hieraus mittelst des Diazoderivates nach Obigem dargestellte p-Dichlortoluol wird mittelst Natronlauge und Wasser gereinigt, sowie nach dem Fractioniren in Gestalt einer wasserhellen, lichtbrechenden Flüssigkeit von angenehmem Geruch und kratzendem Geschmack sowie dem Siedepunkt 194° (bei 745 mm) er-

(1) JB. f. 1884, 575. — (2) Vgl. Schultz, JB. f. 1877, 730.

halten. Bei 4° erstarrt es und schmilzt sodann wieder zwischen 4 und 5°; es besitzt das spec. Gewicht 1,2535 bei 20°. Oxydirt man es mit Salpetersäure im Rohr, so erhält man eine Dichlorbenzoësäure, welche (wie das p-Dichlortoluol von dem unsymmetrischen m-Dichlortoluol) sich kaum von der m-Säure unterscheidet, welche aber dennoch als *p-Dichlorbenzoësäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[2]}, Cl_{[5]})$ davon unterschieden wird. Diese krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 153,5°; sie liefert ein gleichfalls in Nadeln krystallisirendes *Baryumsalz* $[(C_6H_3Cl_2COO)_2Ba]_2 . 7 H_2O$. Um die Parastellung der Chloratome in dieser Säure zu erweisen, erhitzten Sie dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure im Rohr auf 220°, wodurch Sie später aus der Reactionsmasse durch Destillation mit Wasserdampf p-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 54°) abzuscheiden im Stande waren. Diese Dichlorbenzoësäure ist nach Ihnen mit der von Beilstein (1) erhaltenen *β-Dichlorbenzoësäure* identisch (Schmelzpunkt 150°). — „Symmetrisches" *m-Dichlortoluol* $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, Cl_{[5]})$ endlich bildet sich aus dem oben beschriebenen *m-Monochlor-p-acettoluid* durch directe Chlorirung (in Eisessiglösung unter guter Kühlung), Abspaltung der Acetylgruppe und Eliminirung der Amidogruppe. Das gechlorte Product wurde durch Wasser zunächst in Form eines Harzes abgeschieden, das aus Alkohol die Acetylverbindung: *m-Dichlor-p-acettoluid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, NHCOCH_{3[4]}, Cl_{[5]})$ in schönen Krystallen abschied, welche bei 201° schmolzen und bei höherer Temperatur in weifsen langen verfilzten Nadeln sublimirten. Diese sind in Eisessig leicht löslich; mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 100 bis 120° spaltet sich daraus die Acetylgruppe ab, unter Entstehung von *m-Dichlor-p-toluidin* $C_6H_2(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, NH_{2[4]}, Cl_{[5]})$. Letzteres zeigt Nadeln vom Schmelzpunkt 60°, die am besten durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung des Körpers ausfallen. Zur Umwandlung desselben in Dichlortoluol wurde es in üblicher Weise in absolut-alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit

(1) JB. f. 1875, 562.

und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, die Masse nach der Reaction vom Ueberschufs des Alkohols und Aethylnitrits, sodann auch vom entstandenen Aldehyd abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Das mit diesen flüchtige, sich krystallinisch aus dem Destillat abscheidende *Dichlortoluol* kann auch aus dem ersten, Aldehyd enthaltenden Destillat durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Zur Reindarstellung löst man es in Aether, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium, destillirt letzteren ab und fractionirt. Dadurch gewinnt man die neue Verbindung vom Siedepunkt 195° (unter 729 mm Barometerstand) sowie dem Schmelzpunkt 26°. Sie geht durch Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 170° in die „symmetrische" *m-Dichlorbenzoësäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[3]}, Cl_{[5]})$ über, eine Säure die bei 182 bis 182,5° schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist und oberhalb ihres Schmelzpunktes in langen weichen biegsamen Nadeln krystallisirt.

Nach E. Seelig (1) erhält man beim Chloriren des Toluols für Trichlorderivat zwei isomere *Trichlortoluole*, von denen die α-Verbindung die bis jetzt bekannte ist (2) (Schmelzpunkt 82°, Siedepunkt 229 bis 230°). Zur Abtrennung des *β-Trichlortoluols* von diesem wird das Rohproduct mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure behandelt, welche das letztere Derivat in ein Gemenge von zwei isomeren *Sulfosäuren* verwandelt, während das *α-Trichlortoluol* (2) dabei fast völlig unverändert bleibt. Letzteres kann sodann nach geeignetem Versetzen des Reactionsgemisches mit Wasser bei 150° (Temperatur der Flüssigkeit, nicht des Dampfes) mittelst überhitzten Wasserdampfs leicht abgetrieben und endlich aus Methylalkohol zur Reinigung einmal umkrystallisirt werden. Erhitzt man danach die rohen Sulfosäuren (welche mit Dichlortoluolsulfosäure verunreinigt sind) innerhalb der überschüssigen Schwefelsäure unter beständigem Durchleiten von überhitztem Wasserdampf auf 160°, so spalten sich zunächst die Dichlortoluole ab, später (bei 210°) das β-Tri-

(1) Ber. 1885, 420. — (2) JB. f. 1866, 594; Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1867, 660.

chlortoluol, welches letztere durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol zu reinigen ist. Das hieraus nach Schultz (1) dargestellte *β-Trichlornitrotoluol* (gelbliche lange spröde Nadeln) schmilzt bei 60°, das *β-Trichlordinitrotoluol* (weifse Nadeln) bei 141°, [*α-Trichlornitrotoluol* hat nach Ihm den Schmelzpunkt 92°, *α-Trichlordinitrotoluol* denjenigen von 141° (2)]. Aus den Dinitroverbindungen bereitete Er *α-Trichlortoluylendiamin* mittelst Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig-, *β-Trichlortoluylendiamin* in alkoholischer Lösung; ersteres krystallisirt aus Alhohol in weifsen, bei 196° schmelzenden Nadeln (die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 220° schmelzendes *Tetraacetylderivat* liefern), letzteres aus Ligroïn (Siedepunkt 50 bis 60°) in bald (?) bei 195°, bald bei 200°, bald bei 207° schmelzenden Massen. Diese geben durch 40 bis 50stündiges Kochen mit Eisessig eine bei 300° schmelzende Anhydrobase. — *β-Trichloramidotoluol (β-Trichlortoluidin)* erscheint aus Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 105°; den Schmelzpunkt des *α-Trichloramidotoluols* (*α-Trichlortoluidin*) (3) fand Er bei 94 bis 95°. — Läfst man alkoholisches Ammoniak auf die Trichlordinitrotoluole bei 80 bis 100° wirken, so erhält man beziehungsweise *α-Trichlornitroamido-* (orangegelbe, bei 191° schmelzende Nadeln) und *β-Trichlornitroamidotoluol* (orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 192°), welche Körper miteinander isomer sein sollen (? *F.*). — Auf die Betrachtungen, wonach dem *β-Trichlortoluol* die Constitutionsformel $C_6H_3(CH_{3[1]}Br_{[2]}Br_{[3]}Br_{[4]})$ zukommt, mufs verwiesen werden. — Aufser dem von Beilstein und Kuhlberg (4) gewonnenen flüssigen *(α-)Trichlorbenzalchlorid* erhielten Sie bei der Darstellung des letzteren nach Jenen ein Isomeres desselben : *β-Trichlorbenzalchlorid*, einen festen, bei 84° (aus Ligroïn) schmelzenden Körper; beide Chloride liefern beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure die entsprechenden Aldehyde, von welchen *α-Trichlorbenzaldehyd* den Schmelzpunkt 112 bis 113°, *β-Trichlorbenzaldehyd* den Schmelzpunkt 90° besitzt.

(1) JB. f. 1877, 404 (Nitrotrichlortoluol). — (2) Vgl. Schultz, daselbst. — (3) Daselbst. — (4) JB. f. 1868, 362 (Trichlorbenzylalchlorid).

L. Gattermann und A. Kaiser (1) erhielten aus *m-Mononitro-p-toluidin* (Schmelzpunkt 116 bis 117°) (2) auf die Art *p-Monochlor-m-mononitrotoluol*, dafs Sie nach Sandmeyer (3) sich dazu einer Kupferchlorürlösung bedienten. Zur Operation fügt man zu einer aus 30 g Kupfervitriol, 15 g Chlornatrium und 60 g Wasser unter Sieden bereiteten Lösung (von der das Natriumsulfat abfiltrirt wurde?) 125 g rauchende Salzsäure und 30 g Kupfer, erhitzt bis zur Entfärbung zum Sieden und setzt nunmehr eine Auflösung von 50 g Nitrotoluidin in 200 g conc. Salzsäure, welche Lösung mit 500 g Wasser gemischt wurde, hinzu. Man erhitzt von Neuem (am Steigrohr) zum Sieden und läfst 35 g Natriumnitrit in 150 g Wasser der heifsen Flüssigkeit langsam hinzutropfen. Derart gewinnt man unter lebhafter Entbindung von Stickstoff ein dunkelbraunes Oel, das mit Wasserdampf zu destilliren, mit Natronlauge und sodann Salzsäure zu waschen, zu trocknen und zu rectificiren ist. Das derart erhaltene p-Monochlor-m-mononitrotoluol siedet bei 260 bis 261° (unter 745 mm Druck) und schmilzt nach Erstarrenlassen in einer Kältemischung bei 7°; sein spec. Gewicht ist gleich 1,297 bei 22° (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur). Es scheint, dafs das eine der von Wroblewsky (3) erhaltenen Chlornitrotoluole zum gröfsten Theil aus diesem Körper bestand. Mit Zinn und Salzsäure läfst es sich in ein *p-Monochlortoluidin* überführen, welches nach der Reinigung durch Destillation bei 230° siedet und sodann aus Wasser in farblosen dünnen Blättern vom Schmelzpunkt 29 bis 30° krystallisirt. Das *chlorwasserstoffs. Salz* der Base $C_6H_3(CH_3, NH_2, Cl) . HCl$ krystallisirt aus Salzsäure in farblosen, durch Wasser zersetzbaren Nadeln. Die *Acetylverbindung*, von welcher eine Analyse nicht mitgetheilt wurde, zeigt farblose, bei 96° schmelzende Nadeln.

Nach J. Zimmermann und Albert Müller (4) entsteht *p-Mononitrobenzylidenchlorid* $C_6H_4(NO_2)-CHCl_2$ durch

(1) Ber. 1885, 2599. — (2) Dieser JB.: aromatische Amine. — (3) JB. f. 1879, 682. — (4) Ber. 1885, 996.

Eintragen von 1 Thl. p-Nitrobenzaldehyd in 2 Thle. Phosphorpentachlorid, späteres Erwärmen der Masse auf dem Wasserbade und Ausgiefsen nach der Einwirkung in Eiswasser. Die neue Verbindung krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen kurzen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 46°, die in letzterem Lösungsmittel wie auch Aether leicht löslich sind und in Berührung mit conc. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit Wasser p-Nitrobenzaldehyd regeneriren.

A. Claus und H. Kautz (1) stellten einige Chlorderivate des *o-Xylols* dar, allgemein durch Einwirkung von Chlor auf den mit Jod (10 Proc.) versetzten Kohlenwasserstoff unter guter Kühlung. Auf die Art entstehen zu gleicher Zeit wesentlich vier Verbindungen : Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorxylol, neben Xylylderivaten, welche letztere durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali (wodurch sie zersetzt werden) von ersteren zu trennen sind. Zur Trennung der substituirten Xylole empfiehlt sich die fractionirte Destillation im Wasserdampfstrome, bei welcher zunächst unverändertes Xylol, sodann der Reihe nach Mono-, Di- und Trichlorxylol destillirt und das Tetrachlorderivat, als mit Wasserdampf nicht flüchtig, zurückbleibt. Das derart gewonnene *Monochlor-o-xylol* $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ ist eine farb- und geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 205° und dem spec. Gewicht 1,0863 bei 19°, die in einer Kältemischung nicht erstarrt. Das *Dichlor-o-xylol* $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$, welches dem Monoderivat im Uebrigen ähnlich ist, siedet bei 227° und erstarrt in einer Kältemischung, wonach es bei 3° wieder schmilzt. Das *Trichlor-o-xylol* $C_6HCl_3(CH_3)_2$ krystallisirt aus Aether in farblosen, bis 5 cm langen glänzenden sublimationsfähigen Nadeln vom Schmelzpunkt 93° und Siedepunkt 265°, die in kaltem Alkohol schwer, in heifsem wie in anderen Mitteln leicht löslich sind. Das *Tetrachlor-o-xylol* $C_6Cl_4(CH_3)_2$ endlich zeigt gleichfalls farblose lange Nadeln, welche sich gegen Lösungsmittel dem Trichlorderivat ähnlich verhalten; sie schmelzen bei 215° und sublimiren unverändert. — Durch Oxy-

(1) Ber. 1885, 1367.

dation mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 entsteht aus obigem Dichlor-o-xylol die bekannte *Dichlorphtalsäure* (1) (Schmelzpunkt 183°), aus dem Trichlorxylol die *Trichlorphtalsäure* (2), resp. deren Anhydrid. Eine Tetrachlorphtalsäure aus dem Tetrachlorxylol zu erhalten, gelang nicht.

Zwei mit dem obigen *isomere Monochlor-o-xylole* erhielt A. Krüger (3) durch Einleiten von trockenem Chlor in mit Jod (5 Proc.) versetztes reines o-Xylol und zwar so lange, bis die Gewichtszunahme ungefähr der Bildung des Monoderivates entsprach. Jod und Nebenproducte werden sodann durch Schütteln mit Natronlauge entfernt und durch spätere Fractionirung die neuen Körper gewonnen. Dieselben lassen sich durch mechanische Art nicht von einander trennen, da sie fast den gleichen Siedepunkt (190 bis 192°) besitzen, sondern nur durch Ueberführung in die *Sulfosäuren*, wodurch zwei auch durch Krystallform verschiedene Baryumsalze entstanden, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser zu trennen waren. Das eine, in letzterem sehr wenig und fast nicht mehr als in kaltem Wasser lösliche *Baryumsalz* $[C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[3]}, SO_{3[6]})]_2Ba . H_2O$ liefert durch Ueberführung ins Natriumsalz und sodann Erhitzen mit conc. Salzsäure ein *Monochlor-o-xylol* der (unten zu erörternden) Constitutionsformel $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[3]})$, welches eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 189,5° (corr.) vorstellt, die bei —20° nicht erstarrt. Das entsprechende *monochlor-o-xylolsulfos. Natrium* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[3]}, SO_3Na_{[6]}) . H_2O$ krystallisirt sehr gut in großen, perlmutterglänzenden Blättern, das *Monochlor-o-xylolsulfamid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[3]}, SO_2NH_{2[6]})$ aus Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol in langen Prismen. In letzterem ist es ziemlich, in ersterem Lösungsmittel sehr schwer löslich. — Das zweite *Monochlor-o-xylol* hat nach den unten zu besprechenden Untersuchungen die Constitutionsformel $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[4]})$; es siedet bei 191,5°, erstarrt nicht bei — 20° und besitzt das spec.

(1) JB. f. 1871, 633. — (2) JB. f. 1877, 411 f. — (3) Ber. 1885, 1755.

Gewicht 1,0692 bei 15/15°. Das diesem entsprechende *monochlor-o-xylolsulfos. Baryum* $[C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[4]}, SO_{3[5]})]_2 Ba.4H_2O$ ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in ziemlich langen, an der Luft verwitternden Nadeln. Das *Natriumsalz* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[4]}, SO_3 Na_{[5]}).5H_2O$ scheidet sich in glasglänzenden Nadeln, resp. (aus verdünnteren Lösungen) in grofsen flachen, sehr leicht verwitternden Prismen aus. Das wasserfreie *Kaliumsalz* zeigt kurze glasglänzende Nadeln. Das *Amid* endlich $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[4]}, SO_2NH_{2[5]})$ erscheint aus heifsem Alkohol in langen verfilzten Nadeln, aus heifsem Wasser (worin es wie in kaltem Alkohol schwer löslich ist) in haarfeinen, seideglänzenden Nadeln. — Zur Aufklärung der Constitution obiger Chlorxylole wurden dieselben mit Salpetersäure von 1,19 bis 1,20 spec. Gewicht zu Chlortoluylsäuren oxydirt, wodurch aus dem 1, 2, 4-Chlorxylol zwei Isomere entstanden, welche mittelst der Calciumsalze zu trennen waren. Von diesen zeigte sich das *Calciumsalz* $(C_8H_6ClO_2)_2Ca.2H_2O$ der *Monochlor-o-toluylsäure* $C_6H_3(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}, Cl_{[4]})$ selbst in heifsem Wasser schwer löslich und daraus in kurzen harten Prismen krystallisirend. Die Säure selbst fiel aus siedendem Wasser, worin sie schwer löslich war, in feinen dendritischen Nadeln, vom Schmelzpunkt 166°, aus Alkohol in derben, dicht verwachsenen Nadeln aus. Durch Schmelzen mit Kali gab dieselbe *p-Homo-m-oxybenzoësäure* (Schmelzpunkt 172 bis 173°) (1). Die mit dieser Chlortoluylsäure *isomere* Säure der Constitution $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[4]})$, welche zugleich mit jener entstand, krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen, aus heifsem Wasser in feinen mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Ihr *Calciumsalz* $(C_8H_6ClO_2)_2Ca.3H_2O$ ist in heifsem Wasser leicht löslich; es bildet rundliche Gruppen kleiner derber Krystalle, welche in der Kalischmelze die *m-Homo-p-oxybenzoësäure* (2) lieferten. — Aus dem obigen 1, 2, 3-Chlor-o-xylol entstand nur eine *Monochlor-o-toluylsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[2]}, Cl_{[3]})$: in Alkohol

(1) JB. f. 1881, 791. — (2) Daselbst.

leicht lösliche, bei 154° schmelzende Nadeln, deren *Calciumsalz* $(C_8H_6ClO_2)_2Ca . 2H_2O$ lange, wohlausgebildete, in heifsem Wasser ziemlich schwierig lösliche Prismen zeigt. — Oxydirt man diese Chlortoluylsäuren in schwach alkalischer Lösung mit Permanganat, so erhält man die entsprechenden Chlorphtalsäuren, welche aus ihren Baryumsalzen nicht durch Salzsäure, sondern durch verdünnte Schwefelsäure zu fällen sind. Die *Monochlorphtalsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, COOH_{[2]}, Cl_{[4]})$ ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in seideglänzenden, zwischen 130 und 134° schmelzenden Nadeln; das *Anhydrid* schmilzt bei 95°. Sie ist identisch mit der von Alén (1) aus ε-Dichlornaphtalin durch Oxydation gewonnenen. Ihr saures *Baryumsalz* $[C_6H_3(COOH, COO-, Cl)]_2Ba . H_2O$ krystallisirt in kleinen, sternförmig vereinigten, auch in heifsem Wasser schwer löslichen Nadeln. Die *isomere* Monochlorphtalsäure $C_6H_3(COOH_{[1]}, COOH_{[2]}, Cl_{[3]})$ ist in Wasser und Alkohol etwas weniger als die obige löslich; aus ersterem erscheint sie in kurzen, sternförmig vereinigten, bei 179 bis 181° schmelzenden Nadeln, deren *Anhydrid* bei 122° schmilzt. Beide Chlorphtalsäuren liefern beim Schmelzen mit Kali die gleiche Oxyphtalsäure : *Oxy-o-phtalsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, COOH_{[2]}, OH_{[4]})$ (2). — Zur Ermittelung der „Stellung" der Sulfogruppen in den obigen Sulfosäuren eliminirte Er das Chlor derselben mittelst Natriumamalgam und erhielt Er derart aus der Sulfosäure des 1, 2, 4-Chlor-o-xylols die o-Xylolsulfosäure, die an dem Schmelzpunkt ihres Amids (3) (144°) erkannt wurde, während sich aus der Sulfosäure des anderen Chlor-o-xylols (1, 2, 3) eine neue *o-Xylolsulfosäure* erhalten liefs, deren *Amid* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, SO_2NH_2)$ aus heifsem Alkohol in kleinen harten Krystallkörnern vom Schmelzpunkt 165° krystallisirte.

Auch O. Jacobsen (4) erhielt ein Monochlorxylol und zwar *Monochlor-m-xylol* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, Cl_{[4]})$ aus reinem m-Xylol durch Chlorüren bei 0° unter Hinzufügung von Jod

(1) JB. f. 1881, 397. — (2) JB. f. 1879, 517. — (3) JB. f. 1877, 857. — (4) Ber. 1885, 1760.

(5 Proc.). Zur Reinigung schüttelte Er das rohe Chlorxylol mit heifser Natronlauge und destillirte es sodann, wonach Er es zunächst im noch etwas rohen Zustande vom Siedepunkt 185 bis 188° erhielt. Um es völlig zu reinigen, wurde es in schwach rauchender Schwefelsäure in gelinder Wärme gelöst, die Sulfosäure danach ins Baryumsalz, hiervon ins Natriumsalz verwandelt und aus diesem durch Salzsäure regenerirt. Das *monochlor-m-xylolsulfos. Baryum* $[C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, Cl_{[4]}SO_{3[6]})]_2Ba$ zeigt kleine sechsseitige oder rhombische Tafeln, das *Natriumsalz* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, Cl_{[4]}, SO_3Na_{[6]}) . H_2O$ besteht aus langen feinen, ziemlich schwer löslichen Nadeln, das *Amid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, Cl_{[4]}, SO_2NH_{2[6]})$ aus derben harten glasglänzenden, bei 195° schmelzenden Prismen, die aus Alkohol krystallisiren. Das reine *Monochlor-m-xylol*, welches auch aus dem Amid mittelst Salzsäure zu gewinnen ist, bildet eine bei —20° nicht erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt 186,5° unter 767 mm und dem spec. Gewicht 1,0598 bei 20°. Dasselbe wird durch Chromsäuregemisch in *Monochlor-m-toluylsäure* $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[3]}, Cl_{[4]})$ übergeführt, welche indefs den geläufigen Angaben entgegen (1) nicht bei 204°, sondern bei 209 bis 210° (corr.) schmolz. Bei gelindem Schmelzen mit Kali bildete sich aus dieser *o-Homo-p-oxybenzoësäure* (*Oxy-m-toluylsäure*) vom Schmelzpunkt 173° (2).

O. Jacobsen (3) fand bezüglich der Angabe von Jannasch (4), dafs *Monobrom-p-xylol* bei niederer Temperatur krystallisire, dafs allerdings Seine (Jacobsen's) frühere (5) Behauptung zu corrigiren sei. Der Körper wird wirklich bei niederer Temperatur, obschon schwierig, d. h. nach längerer Zeit, zu einer festen Masse, die sodann bei 9° wieder schmilzt. — Ferner erwähnte Er, dafs neben dem festen *Dibrom-p-xylol* (6) bei dessen Darstellung ein flüssiges *Isomeres* entstehe,

(1) Vollrath, JB. f. 1866, 605 (p-Chlortoluylsäure); Beilstein und Kreusler, daselbst, 357; Remsen und Kuhara, JB. f. 1882, 411. — (2) JB. f. 1878, 575; f. 1882, 410. — (3) Ber. 1885, 356. — (4) JB. f. 1874, 487; siehe auch JB. f. 1884, 580. — (5) JB. f. 1884, 580. — (6) Jannasch, JB. f. 1877, 377.

dessen Siedepunkt vorläufig als zwischen 260 und 264° liegend festgestellt wurde. — Ein *Tetrabrom-p-xylol* gelang Ihm aus heifsem Toluol in langen feinen, bei 253° schmelzenden Nadeln zu erhalten; es siedete bei ungefähr 355°.

E. Hjelt (1) erhielt *o-Xylylentetrachlorid* $C_6H_4(CHCl_2)_2$ als Er bei höherer Temperatur (anfangs bei 140, später bei 160 bis 170°) trocknes Chlor in o-Xylol leitete. Die Masse läfst sich nach der Reaction trocken unter geringer Zersetzung und Verkohlung destilliren und gewinnt man sodann ein Destillat vom Siedepunkt 280 bis 290°, aus welchem sich allmählich das Chlorid als ein fester Körper abscheidet. Dieser krystallisirt nach dem Abfiltriren und Abpressen von einem Oele aus Aether in farblosen, bei 89° schmelzenden und bei 273 bis 274° siedenden Krystallen, die nicht in Wasser, leicht in Aether löslich sind. Nach Wiik ist ihr Krystallsystem triklin : a : b : c = 0,9718 : 1 : 0,7410; $\alpha = 54^\circ 38'$; $\beta = 54^\circ 20'$; $\gamma = 58^\circ 24'$; Winkel : a : b = (100) : (010) = 73°38', a : c = (100) : (001) = 66°15', b : c = $(0\bar{1}0)$: (001) = 66°45', x : c = $(\bar{1}11)$: (001) = 48°55', x : a = $(\bar{1}11)$: (100) = 85°41'. Obschon dieses Chlorid durch Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 200 bis 210° Phtalid und nicht Phtalaldehyd bildete, so glaubt doch Hjelt für die obige Formel plädiren zu müssen, weil neben dem Phtalid dabei ein Oel mit den Eigenschaften eines Aldehyds *(Phtalaldehyd?)* sich zeigt und zwar namentlich beim Erhitzen der Reactionsmasse auf 160 bis 180°; wonach der Aldehyd das primäre, das Phtalid das secundäre Oxydationsproduct wäre. Zur Erhärtung dieser Erklärung kann angeführt werden, dafs Er auch durch Oxydation des *Phtalalkohols* mit Chromsäuregemisch Phtalid als Hauptproduct und daneben ein Oel erhielt, welches in seinen aldehydartigen Eigenschaften mit dem oben gewonnenen sich identisch erwies.

K. Haushofer (2) mafs das *m-Xylylenbromid* (3) krystallographisch. Es ist monosymmetrisch; a : b : c = 2,6562 :

(1) Ber. 1885, 2879; Finska Vetensk. Soc. Förh. Band **28**. — (2) Zeitschr. Kryst. **11**, 154. — (3) JB. f. 1882, 412.

1 : 3,1130; $\beta = 86^0 26'$; seine Krystalle sind farblos, zu Gruppen verwachsen und zwar von der Combination $-P\infty$ (101), $P\infty$ (10$\bar{1}$), 0P (001), $\infty P\infty$ (100), ∞P (110). Die Verbindung ist prismatisch nach der Orthodiagonale, zugleich tafelförmig nach der Fläche (101) entwickelt; letztere sowie die Fläche (10$\bar{1}$) sind in der Regel etwas rauh, weshalb sie nur annähernde Messungen gestatten. Gemessene Winkel : (001) : (100) = $86^0 26'$, (110) : ($\bar{1}$10) = $41^0 19'$, (001) : ($\bar{1}$01) = $51^0 36'$.

W. Löw (1) erhielt durch Eintragen von 1 Thl. *p-Xylylenbromid* (2) in 5 Thle. rauchende, von salpetriger Säure befreite Salpetersäure bei 15 bis 20^0 mehrere Producte, von welchen neben *Terephtalaldehyd* (3) wesentlich zwei neue wohlcharacterisirte Körper auftraten. Das Reactionsproduct läſst man zur Gewinnung der letzteren stehen, bis dasselbe eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, gieſst es sodann in kaltes Wasser, filtrirt von festen Massen ab, schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, bringt die ätherische Lösung mit den festen Substanzen unter Hinzufügung von Sodalösung zusammen und verdunstet dieselbe nach der Wegnahme der sauren Producte durch das Natriumcarbonat. Aus dem Aether krystallisirt sodann ein öliges, über Schwefelsäure erstarrendes Product, das sich als ein Gemenge von Terephtalaldehyd (Schmelzpunkt 116^0) und einer aldehydartigen *Verbindung* erweist, von welchen Körpern ersterer beim Umkrystallisiren aus Aether zunächst ausfällt. Letztere krystallisirt aus der Mutterlauge in den Formen des Terephtalaldehyds, jedoch mit der Molekulargröſse $C_{24}H_{20}Br_2O_4$, wonach, sowie ihrem Verhalten zufolge, ihr die Constitutionsformel $C_6H_4(-CH_2-O-CHBr-C_6H_4-CHO)_2$ zukommt. Der Körper schmilzt bei 80^0, ist nicht in Wasser, dagegen leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether, aus welchem letzteren er in stumpfen langen Nadeln erscheint, die sich mit Natriumdisulfit vereinigen. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt er sich zu Terephtalaldehyd, welcher beim Erkalten ausfällt, und *Tolylenal-*

(1) Ber. 1885, 2072. — (2) JB. f. 1882, 412. — (3) JB. f. 1876, 490.

kohol (1), der in der Mutterlauge verbleibt, aus welcher er sich durch Aether ausziehen läfst. — Die oben erwähnte, durch Ueberschufs von Natriumcarbonat alkalische Flüssigkeit enthält *Terephtalaldehydsäure* $C_6H_4(CHO, COOH)$, welche übrigens selbst nicht näher charakterisirt und woraus bis jetzt nur das Silbersalz dargestellt wurde.

Istrati (2) hat Seine (3) Untersuchungen über das *Monochloräthylbenzol* sehr ausführlich mitgetheilt, bei welcher Gelegenheit Er auch Beobachtungen über *Benzolhexachlorid* (4) machte. Ueber letzteres ist zunächst zu berichten, dafs Er als Zersetzungsproduct desselben, übrigens des lediglich gewaschenen, nicht weiter gereinigten Productes, mit alkoholischem Kali nicht nur 1, 2, 4-Trichlorbenzol (5), sondern aufserdem *Tetrachlorbenzol* und *Hexachlorbenzol* C_6Cl_6 erhielt. Das Tetrachlorbenzol, welches den Schmelzpunkt (35°) des von Jungfleisch (6) erhaltenen (Siedepunkt 253°) besafs, siedete jedoch bei 242 bis 243°. Durch Einwirkung von Salpetersäure (1,54 spec. Gewicht) geht es in das bei 21 bis 22° siedende *Tetrachlornitrobenzol* (7) über. Er betrachtet dieses *Tetrachlorbenzol* als ein 1, 3, 4, 5-Derivat, obschon dasjenige (Schmelzpunkt 50°, Siedepunkt 246°), aus welchem Beilstein und Kurbatow (8) das obige Tetrachlornitrobenzol bereiteten, als ein 1, 2, 3, 5-Derivat beschrieben wurde. — Aus dem Gemisch der Baryumsalze der *Monochloräthylbenzolsulfosäuren* $C_6H_3(Cl, C_2H_5, SO_3H)$, welche letztere Er durch Einwirkung von je 50 g 88- bis 90 procentiger Schwefelsäure auf je die gleiche Menge der zwischen 179 und 180°, 180 und 181°, sowie 181 und 182° siedenden Fractionen des *Monochloräthylbenzols* erhielt, liefsen sich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser von 15°, 25°, 50°, 75° und 100° (zunächst für die Gesammtmasse, sodann für die ein-

(1) Tolylenglycol, JB. f. 1870, 536. — (2) Ann. chim. phys. [6] 6, 367 bis 432. — (3) JB. f. 1884, 581. — (4) Vohl, JB. f. 1866, 553; Jungfleisch, JB. f. 1868, 355 ff.; Heys, JB. f. 1871, 445. — (5) JB. f. 1871, 445 ff. — (6) Daselbst, 357. — (7) JB. f. 1876, 373; vgl. über die Isomeren: JB. f. 1868, 352 f. (99°) und f. 1876, 690 (64,5°). — (8) JB. f. 1876, 373.

zelnen Fractionen) *vier isomere* Säuren gewinnen, die aber nur in ihren *Baryumsalzen* geprüft wurden. Diese zeigten folgende Eigenschaften resp. Zusammensetzungen : 1) α- ...., $2[C_6H_3(Cl, C_2H_5, SO_3-)]_2Ba . H_2O$, krystallinische, durch Wasser, worin es am wenigsten löslich ist, unveränderliche Nadeln; 2) β- ...., $4[C_6H_3(Cl, C_2H_5, SO_3-)]_2Ba . 3H_2O$, krystallinisches, aus sehr kleinen Nadeln bestehendes Pulver; 3) γ- ....., $[C_6H_3(Cl, C_2H_5, SO_3-)]_2Ba . H_2O$, farblose rhombische, durch Wasser unveränderliche perlmutterglänzende Blättchen; 4) δ- ...., $3[C_6H_3(Cl, C_2H_5, SO_3-)]_2Ba . H_2O$, eine granulirte weiſse Masse oder voluminöse, warzenartige Stückchen, die reichlich in Wasser löslich sind. — *Monochlordiäthylbenzol* $C_6H_3Cl(C_2H_5)_2$ entsteht bei der für die Darstellung des Monochloräthylbenzols (1) angegebenen Reaction, wenn die Aethylirung entsprechend weiter getrieben wird, und zwar in mehreren *isomeren* Modificationen. Diese, welche zwischen 215 und 218° sieden und eine sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,036 bei 0° bilden, die sich in 7 Vol. Alkohol und $2^1/_2$ bis 3 Vol. Benzol, in Aether leicht löst, lassen sich durch Destillation nicht trennen. Oxydirt man aber diese Fraction (50 g) mit Kaliumdichromat (360 g) und verdünnter Schwefelsäure (500 g H_2SO_4 mit 1500 g Wasser) während 25 Stunden, so erhält man ein Gemenge von zwei *Monochlorphtalsäuren* $C_6H_3Cl(COOH)_2$, von denen die eine in kochendem Wasser leicht, die andere gänzlich unlöslich ist. Man trennt sie mittelst dieser Eigenschaft, nachdem sie zunächst aus der Rohmasse durch Erkalten abgeschieden, über Asbest abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen in Ammoniak unter Filtration gelöst und hieraus durch Salzsäure gefällt sind. Beide Chlorphtalsäuren sind von der bekannten (2) verschieden; die eine : *α-Monochlorphtalsäure*, welche sich leicht in heiſsem Wasser löst, ist bei 15° in diesem gänzlich unlöslich, leicht jedoch bei gewöhnlicher Temperatur im 90 procentigem Alkohol löslich. Sie schmilzt bei 129 bis 130° und bildet sie

(1) JB. f. 1884, 581. — (2) JB. f. 1881, 397 (Alén) und f. 1882, 1021 (Claus und Dehne).

leicht durch Sublimation ein bei 114⁰ schmelzendes *Anhydrid*, in schönen Nadeln. Die isomere : *β-Monochlorphtalsäure* ist in kochendem Wasser nicht, in warmem Alkohol schwierig löslich, aus welchem sie jedoch krystallisirt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich in Chloroform, Benzol und Aether; sie schmilzt bei 123⁰ und sublimirt leicht bei 100⁰, ohne jedoch ein Anhydrid zu bilden. — Neben diesen Chlorphtalsäuren befindet sich im Rohproduct von der Oxydation des Chlordiäthylbenzols noch ein Keton : *Methylchloräthylbenzolketon* CH_3-CO-C_6H_3Cl (C_2H_5), welches beim Behandeln des ersteren mit Ammoniak ungelöst bleibt. Kocht man nunmehr das Ungelöste mit Alkohol aus und läſst das Gelöste erkalten, so fällt ein gelblicher, fester Körper neben einem bräunlichen Oel (zum Theil unverändertes Monochlordiäthylbenzol) aus, von welchem letzteren man jenen mittelst der Saugpumpe befreien kann. Rein wurde das Keton übrigens nicht erhalten, da es nach der wiederholten Behandlung mit Ammoniak durch kochenden Alkohol in eine flüssige (überschmolzene?) Verbindung überging und es selbst nach der Destillation, wobei es zwischen 265 und 270⁰ destillirte, noch etwas Chlordiäthylbenzol enthielt. Behandelt man dieses Keton mit schmelzendem Kali, so entsteht *Monochloräthylbenzoësäure* $C_6H_3(Cl, C_2H_5)COOH$. Zur Operation läſst man 25 bis 30 Minuten aufwallen und scheidet dann wie üblich aus der gereinigten Lösung durch Salzsäure die neue Verbindung ab. Sie ist weiſs, unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt bei 115⁰ und beginnt schon durch Wasserdampf zu sublimiren. — *Monochlortriäthylbenzol* $C_6H_2Cl(C_2H_5)_3$ bildet sich aus dem Diäthylderivat durch weitere Aethylirung in der für das Chloräthylbenzol angegebenen Weise. Es siedet zwischen 248 und 250⁰, besitzt die Dichte 1,028 bei 8⁰ und ist im Uebrigen eine ziemlich bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von weniger angenehmem Geruch wie seine besprochenen Homologen. In Alkohol löst es sich zu 30 Vol., in Benzol zu 3½ Vol., in Aether leicht. Bei der Oxydation wurde kein Resultat erhalten. — *Monochlortetraäthylbenzol* $C_6HCl(C_2H_5)_4$ gewann Er analog dem Triäthylderivat als eine bei 268 bis 275⁰ (269⁰) siedende Flüssigkeit,

welche jedenfalls mehrere Isomere enthielt. Sie zeigte das spec. Gewicht 1,022 bei 0°, löste sich in 4 Vol. Benzol und in 26 Vol. Alkohol, sowie leicht in Aether. — *Monochlorpentaäthylbenzol* $C_6Cl(C_2H_5)_5$ endlich ist sehr schwierig darzustellen, sodaſs man kaum, ausgehend von 1 kg Chlorbenzol, 50 g des neuen Körpers erhält. Derselbe destillirt zwischen 290 und 295°, ohne sichtliche Zersetzung; er ist ziemlich beweglich, färbt sich mit der Zeit hellgelb, besitzt die Dichte 1,065 bei 0° und löst sich in 5½ Vol. Benzol, sowie 32 Vol. Alkohol. Bei der Bereitung dieses Pentaäthylderivats erhält man als Nebenproduct noch eine um 350° siedende Flüssigkeit, die selbst nach der Destillation im Vacuum noch röthlich erscheint und welcher wahrscheinlich die Formel $C_{18}H_{18}Cl_2$ resp. die Constitution $C_2H_5-C_6H_2Cl=(CH_2)_2=C_6H_2Cl-C_2H_5$ zukommt. Die Dichte dieses Körpers bei 0° beträgt 1,179.

Derselbe (1) studirte die mehrfach chlorirten *Aethylbenzole* und zwar zunächst das *p-Dichloräthylbenzol* $C_6H_3(Cl_{[1]}, C_2H_{5[2]}, Cl_{[4]})$. Ausgehend vom p-Dichlorbenzol (500 g) gewann Er die Verbindung in obiger Weise (2) mittelst Aluminiumchlorid (in zwei Antheilen à 60 g) und soviel Aethylen, daſs es 15 mal der angegebenen (2) Mischung (150 g Alkohol + 750 g Schwefelsäure) entsprach. Man arbeitet im Uebrigen bei der Temperatur 125 bis 150°, sowie entweder unter gewöhnlichem Druck als auch unter 20 bis 30 mm. Das Rohproduct wird mit warmem Wasser zur Zerstörung des Aluminiumchlorids behandelt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und bis zum Siedepunkt 213,5° (unter gewöhnlichem Druck) fractionirt. Das derart erhaltene p-Dichloräthylbenzol ist eine farblose, sehr bewegliche, ziemlich flüchtige Flüssigkeit mit der Dichte 1,239 bei 0°, die in 9 Vol. Alkohol von 90 Proc., sowie 3 Vol. Benzol löslich ist; in Aether, Petroleumäther und Chloroform löst es sich leicht. Oxydirt man dasselbe (50 g) mit Kaliumdichromat (200 g) und verdünnter Schwefelsäure (400 g H_2SO_4 und 1000 g Wasser) während 30 Stunden, so erhält man die von

(1) Ann. chim. phys. [6] **6**, 475 bis 505. — (2) Vgl. JB. f. 1884, 581.

Beilstein (1) so benannte *β-Dichlorbenzoësäure* (Schmelzpunkt 150,6°), welche hiernach als *p-Dichlorbenzoësäure* $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, Cl_{[4]})$ erscheint. Aufser den bekannten Salzen bereitete Er hiervon noch das *Ammoniumsalz* $C_6H_3Cl_2$–$COONH_4$, das in feinen Nadeln aus conc. Lösung erscheint; das *Kaliumsalz* $C_6H_3Cl_2$–COOK . 2 H_2O dito in körnigen Krystallen; das *Silbersalz* $C_6H_3Cl_2$–COOAg als weifser käsiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag; das *Eisensalz* $(C_6H_3Cl_2–COO)_2Fe$ gleichfalls als in Wasser unlöslicher, aber weifser, sich leicht röthlichbraun färbender Niederschlag. — *p-Dichlordiäthylbenzol* $C_6H_2[Cl_{2[1,4]}, (C_2H_5)_2]$, analog dem Monochlorderivat und wie die unten zu beschreibenden Homologen aus p-Dichlorbenzol erhalten, siedet bei 246 bis 248° (247°), besitzt die Dichte 1,179 bei 0° und ist in 4 Vol. Benzol sowie 16 Vol. Alkohol, in Aether leicht löslich. — *p-Dichlortriäthylbenzol* $C_6HCl_2(C_2H_5)_3$ siedet zwischen 273 und 276°, ist noch bei 0° flüssig, besitzt dabei das spec. Gewicht 1,131, bräunt sich am Lichte ein wenig und löst sich in 5 Vol. Benzol sowie 30 Vol. Alkohol. Ein hiervon derivirendes Nitroderivat liefs sich nicht gewinnen; man erhält durch Auflösen von 10 g p-Dichlortriäthylbenzol in 300 g conc. Salpetersäure und Kochen während 8 Stunden ein *Tetrachlormononitrobenzol* (?) vom Schmelzpunkt 20° und Siedepunkt 310 bis 315°. Dagegen erhielt Er eine, aber nicht analysirte *Sulfosäure* des p-Dichlortriäthylbenzols, wenn Er am Rückflufskühler letzteres (15 g) 20 Minuten hindurch mit 6 g conc. Schwefelsäure sieden liefs. — *p-Dichlortetraäthylbenzol* $C_6Cl_2(C_2H_5)_4$ ist ein etwas bräunlich gefärbter, bei 296 bis 299° destillirender Körper, der bei 0° dicklich wird, aber nicht erstarrt und dabei das spec. Gewicht 1,129 zeigt, sowie in 6 Vol. Benzol und in 46 Vol Alkohol sich löst. Als Nebenproduct bei der Bereitung dieses Körpers scheint ein *isomeres*, bis 15° festes, zwischen 299 und 305° siedendes Product aufzutreten. — *Trichloräthylbenzol* $C_6H_2Cl_3(C_2H_5)$ bereitet man wie seine nachfolgend erwähnten Homologen ausgehend vom 1, 2, 4-Trichlorbenzol in oben beschriebener Art und zwar

(1) JB. f. 1875, 562.

unter einem Druck von 40 bis 50 mm. Von letzterem werden 400 g mit zweimal je 50 g Aluminiumchlorid und Aethylen von zehnmal 150 g Alkohol + 750 g Schwefelsäure verarbeitet. Die neue Verbindung stellt eine bewegliche, aromatisch riechende, bei 244° siedende Flüssigkeit vor von der Dichte 1,389 bei 0°, die in $3^1/_2$ Vol. Benzol, 17 Vol. Alkohol, in Aether und Petroleumäther leicht löslich ist. — *Trichlordiäthylbenzol* $C_6HCl_3(C_2H_5)_2$ siedet bei 268 bis 271°, besitzt eine Dichte von 1,305 bei 0°, bräunt sich mit der Zeit, löst sich in Aether und Petroleumäther leicht, sowie in 5 Vol. Benzol und 26 Vol. Alkohol. — *Trichlortriäthylbenzol* $C_6Cl_3(C_2H_5)_3$ siedet zwischen 290 und 295° (291°) besitzt die Dichte 1,240 bei 0°, löst sich in 5 Vol. Benzol und 41 Vol. Alkohol und leicht in Aether wie Petroleumäther. — Ausgehend vom 1, 2, 4, 5-Tetrachlorbenzol (Schmelzpunkt 139°) (1) sowie dem 1, 3, 4, 5-Tetrachlorbenzol (2) vom Schmelzpunkt 50 bis 51° (3) gewann Er ebenfalls Aethylderivate, von denen diejenigen des ersteren Körpers nicht näher beschrieben sind. Zur Darstellung des *Tetrachloräthylbenzols* $C_6HCl_4(C_2H_5)$ benutzte Er 300 g von 1, 3, 4, 5-Tetrachlorbenzol mit 30 g Aluminiumchlorid und Aethylen aus dem 16 fachen der erwähnten Mischung (150 g Alkohol + 750 g Schwefelsäure); bei welcher Reaction jedoch neben dem Monoäthyl- das unten zu beschreibende Diderivat entsteht. Die Polymeren werden durch Reactification getrennt. Das Tetrachloräthylbenzol bildet eine bei —7° nicht erstarrende bräunliche Flüssigkeit, die zwischen 270 und 275° destillirt, die Dichte 1,543 bei 0° besitzt, in $5^1/_2$ Vol. Benzol und 16 Vol. Alkohol löslich ist. Ganz rein liefs sich der Körper übrigens nicht erhalten. Das dieser Verbindung entsprechende *Tetrachlornitroäthylbenzol* $C_6(Cl_{[1]}, NO_{2[2]}, Cl_{[3]}, Cl_{[4]}, Cl_{[5]}, C_2H_{5[6]})$ wurde aus Tetrachlornitrobenzol $C_6H(Cl_{[1]}(NO_{2[2]}, Cl_{[3]}, Cl_{[4]}, Cl_{[5]})$ (4) bereitet derart, dafs es in Antheilen von

(1) Jungfleisch, JB. f. 1868, 352; Beilstein und Kurbatow, JB. f. 1877, 402. — (2) Beilstein und Kurbatow, JB. f. 1877, 402 f. — (3) Istrati giebt als Schmelzpunkt 35° an. — (4) Schmelzpunkt 21 bis 22°; JB. f. 1877, 403.

60 g mit 15 g Aluminiumchlorid und Aethylen aus zehnmal der Mischung von 150 g Alkohol + 750 g Schwefelsäure zusammen kam, zweckmäfsig unter einem Druck von 10 mm. Der Körper wurde nicht rein erhalten (Schmelzpunkt 24 bis 25°, Siedepunkt 280 bis 290°) und zwar deshalb nicht, weil als Nebenproduct seiner Bereitung *Tetrachlordiäthylbenzol* (unten) entsteht, von dem es der nahe liegenden Siedepunkte wegen nicht zu trennen ist. Letzteres, $C_6Cl_{4[1,\ 3,\ 4,\ 5]}(C_2H_5)_2$, ist ein fester Körper, den man durch Auskrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol leicht rein erhalten kann. Er schmilzt bei 45°, siedet gegen 290° (290 bis 300°) und besitzt die Dichte 1,431 bei 15°; bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 7 Vol. Benzol und 40 Vol. Alkohol. — Endlich stellte Er *Pentachloräthylbenzol* $C_6Cl_5(C_2H_5)$ aus 350 g Pentachlorbenzol, 40 g Aluminiumchlorid mit dem Aethylen aus zehnmal der Mischung von 150 g Alkohol + 750 g Schwefelsäure dar, welches letztere aber zuvor durch conc. Salzsäure geleitet wurde (also als Chloräthyl in Anwendng kam). Die Temperatur des Oelbades, worin die Reaction sich vollzog, war 150°. Aus der angegebenen Mischung erhält man 12 g reine Substanz, die bei 295 bis 300° siedet, bei 85° schmilzt, das spec. Gewicht 1,7205 bei 19° zeigt und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol, am besten unter Abkühlung, krystallisirt. Dieselbe ist in 15 Vol. Benzol bei 15°, in 108 Vol. Alkohol der gleichen Temperatur, in Aether, Chloroform und Petroleumäther leicht löslich. Eine versuchte Oxydation der Verbindung mit Chromsäure ergab kein Resultat.

R. Meldola (1) veröffentlichte weitere (2) Untersuchungen über die *Halogenderivate* des *Naphtalins*. Bromirt man das Gemisch der *Mononitroacetnaphtalide* [wesentlich *p-Mononitroacetnaphtalid* $C_{10}H_6(NHC_2H_3O_{[1]}, NO_{2[4]})$ (3) neben etwas Orthoderivat (4)], welches durch Behandeln von α-Acetnaphtalid in

(1) Chem. Soc. J. 47, 497. — (2) JB. f. 1883, 599; siehe auch JB. f. 1878, 474; f. 1879, 375. — (3) JB. f. 1883, 601. — (4) Ueber die isomeren Nitroacetnaphtalide siehe auch Liebermann und Dittler, JB. f. 1874, 759.

Eisessiglösung mit Salpetersäure (1) unter Abkühlen entsteht, so erhält man verschiedene Producte. Die Bromirung geschieht, nach dem Auflösen der Nitroacetnaphtalide in sechs Thln. Eisessigs, in der Kälte und mit molekularen Mengen Brom. Beim Hinstellen der Masse scheiden sich dann (im Verlaufe von 18 Stunden) weifse seideartige Nadeln aus, die sich durch Umschütteln vermehren lassen und die sich als das bereits bekannte (2), nunmehr *$\beta_{[2]}$-Monobrom-$\alpha_{[4]}$-nitro-$\alpha_{[1]}$-acetnaphtalid* benannte Product, vom Schmelzpunkt 225° erwies. Die Acetylgruppe liefs sich aus dieser Verbindung leicht mittelst Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und danach Hinzufügung von Wasser bewirken, mit der Vorsicht, dafs das Wasser allmählich und in der Menge hinzukam, dafs keine Fällung eintrat. Wenn das Ganze sodann erkaltet war, wurde durch Eingiefsen desselben in eine grofse Menge Wasser das *$\beta_{[2]}$-Monobrom-$\alpha_{[4]}$-nitro-$\alpha_{[1]}$-naphtylamin* $C_{10}H_5(Br, NO_2, NH_2)$ als hell orangefarbenes, flockiges Präcipitat gefällt, welches nach dem Waschen und Trocknen aus Toluol umzukrystallisiren war. Es zeigt sodann grofse orangefarbene, bei 197° schmelzende Nadeln; mit dem von Liebermann und Scheiding (3) erhaltenen Präparat (Schmelzpunkt 200°) ist es wahrscheinlich isomer. In heifsem Alkohol, Benzolkohlenwasserstoffen und Chloroform ist es leicht löslich; durch wiederholte Verdampfung mit verdünnter Salpetersäure bildet es Phtalsäure. — *$\beta_{[2]}$-Monobrom-$\alpha_{[4]}$-amido-$\alpha_{[1]}$-acetnaphtalid* läfst sich aus dem obigen Bromnitroacetnaphtalid in kalter Eisessig-Lösung mittelst Zinkstaub erhalten und nach Abfiltrirung des überschüssigen letzteren durch Verdünnen der Lösung mit Wasser fällen. Der Körper bildet eine Gallerte, welche durch Lösungsmittel nicht in eine krystallinische Form zu bringen ist; er schmilzt bei ungefähr 222° und ist sehr wenig in kochendem Toluol, etwas reichlicher in Alkohol löslich. Aus kochendem Wasser namentlich scheidet er sich als Gallerte aus; die Acetylgruppe kann daraus weder durch Kochen mit

(1) Vgl. auch Lellmann, JB. f. 1884, 772 f. — (2) JB. f. 1883, 601. — (3) JB. f. 1875, 690.

Natronhydrat noch durch concentrirte Schwefelsäure entfernt werden. — Erhitzt man das Bromnitroacetnaphtalid einige Zeit hindurch mit starker Natronlauge, so entsteht unter Entbindung von Ammoniak $\beta_{[2]}$-*Monobrom*-$\alpha_{[4]}$-*nitro*-$\alpha_{[1]}$-*naphtolnatrium* $C_{10}H_5(Br, NO_2)$-ONa . H_2O, das aus heifsem Wasser in kleinen rothen Nadeln sich ausscheidet. Das hieraus mittelst Chlorbaryum erhaltene *Baryumsalz* $[C_{10}H_5(Br, NO_2, O-)]_2Ba . 3H_2O$ ist ein rothes amorphes, in heifsem Wasser unlösliches Pulver. Durch Chlorwasserstoffsäure liefert das Natriumsalz eine hellgelbe flockige Fällung des freien $\beta_{[2]}$-*Monobrom*-$\alpha_{[4]}$-*nitro*-$\alpha_{[1]}$-*naphtols* $C_{10}H_5(Br, NO_2)OH$, welches aus Alkohol in gelben seideartigen Nadeln erscheint, die bei 136° unter Zersetzung und Schwärzung schmelzen. Es ist mit dem von Biedermann und Remmers (1) erhaltenen Bromnitronaphtol (Schmelzpunkt 142°), isomer. Neben einigen Salzen wurde von der neuen Verbindung der *Monobromnitronaphtol-Methyläther* $C_{10}H_5(Br, NO_2)OCH_3$ dargestellt, welcher aus Alkohol in seideartigen, hellgelben, bei 114 bis 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt; bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung bildet sie Phtalsäure. — Auch das γ-*Mononitroacetnaphtalid* (2), welches Lellmann (3) vollkommen identisch mit Seinem α-*Mononitroacetnaphtalid* fand (Schmelzpunkt 187°), wurde von Meldola bromirt und zu dem Ende in 6 Thln. Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, sowie mit der berechneten Menge Brom (1 Mol.) versetzt. Er erhielt auf die Weise nach 1 bis 2 Tagen allerdings einen Niederschlag, aus dem sich jedoch nur wenig Bromnitroacetnaphtalid abscheiden liefs. Dieses erwies sich identisch mit dem oben besprochenen $\beta_{[2]}$-*Monobrom*-$\alpha_{[4]}$-*nitro*-$\alpha_{[1]}$-*acetnaphtalid* (Schmelzpunkt 224 bis 225°), wonach also offenbar das Resultat von Lellmann bestätigt erscheint, resp. höchstens nach der verschiedenen Leichtigkeit, mit welcher die Nitroacetnaphtalide bromirt werden, dieselben als *physikalisch isomer* zu betrachten

(1) JB. f. 1874, 484. — (2) JB. f. 1874, 761. — (3) JB. f. 1884, 772 ff.

wären. — Durch Nitrirung von *p-Monobromacetnaphtalid* (1) in Eisessiglösung mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht unter Erwärmen auf 70 bis 80° erhielt Er ein Nitroproduct, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Behandlung mit Zinkstaub in eine Base : *Aethenylmonobrom-αβ-naphtylendiamin* $C_{10}H_5Br=(-NH-, -N=)\equiv C(CH_3)$ überging, welche durch Ammoniak aus dem vom Alkohol verdampften Filtrat des Reactionsproductes, nach dem Waschen des alkoholischen Rückstandes mit Wasser, in Freiheit gesetzt resp. gewonnen werden konnte. Die Base ist schwierig und nur durch langsames Verdunsten ihrer Aceton-Lösung krystallinisch (in Knötchen vom Schmelzpunkt 202°) zu erhalten; sie ist in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Toluol sowie Petroleum nicht löslich. Das Nitrat derselben krystallisirt aus Alkohol in weifsen seideartigen Nadeln. — Von *Monobromnitronaphtalinen* (2) bereitete Er ferner eine Verbindung : $\beta_{[2]}$-*Monobrom*-$\alpha_{[4]}$-*nitronaphtalin*, welches Er für ein neues Isomeres erklärt, obschon es im Schmelzpunkt (131°) sowie Eigenschaften völlig mit dem von Liebermann und Scheiding (2) erhaltenen Körper übereinstimmt. Diese Verbindung läfst sich aus dem oben beschriebenen Monobromnitronaphtylamin mittelst Natriumnitrit (in Stückchen), nach Auflösen des Amins in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit etwas Wasser gewinnen : unter Kühlung des Reactionsproductes und späteres Eingiefsen desselben in die 2- bis 3fache Menge Alkohol. Nach der Entbindung des Stickstoffs wird das Bromnitronaphtalin aus der Masse durch Hinzufügen von viel Wasser und Hinstellen während einiger Zeit abgeschieden. Mittelst Alkohol wird es umkrystallisirt. Das hieraus durch Zinkstaub und sodann Natriumnitrit (bei letzterem in schwefels. Lösung der Base) sowie Bromwasser dargestellte Dibromnaphtalin zeigte sich mit *m-Dibromnaphtalin* (3) identisch.

(1) Identisch mit Rother's (JB. f. 1871, 418) Verbindung? Vgl. das isomere o-Derivat : JB. f. 1883, 600; f. 1881, 476. — (2) Jolin, JB. f. 1877, 412 (Schmelzpunkt 85°); Liebermann und Scheiding, JB. f. 1875, 690 (Schmelzpunkt 131°); Guareschi, JB. f. 1883, 604 (Schmelzpunkt 122,5°). — (3) JB. f. 1883, 599.

Neben den bekannten Monobromnaphtylaminen (1) stellte Er ein neues : $\alpha_{[4]}$-*Monobrom*-$\beta_{[2]}$-*naphtylamin* vom Schmelzpunkt 71,5° dar und zwar aus dem Liebermann'schen *Monobromnitronaphtalin* (2), welches nach Liebermann und Scheiding (3) durch Zinn und Salzsäure direct in β-Naphtylamin übergeht. Nach Meldola verfährt man derart, dafs man das Bromnitronaphtalin in Eisessig auflöst, in die abgekühlte Lösung Zinkstaub einrührt, vom Ueberschufs des letzteren abfiltrirt und das Bromnaphtylamin aus der Masse mit Wasser fällt. Der Körper wird zunächst wiederholt aus verdünntem Alkohol, sodann aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol umkrystallisirt, wonach er in weifslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 71,5° erscheint, die sich indefs an der Luft roth färben. In Wasser ist er fast unlöslich; seine *Acetylverbindung* $C_{10}H_6Br-NHC_2H_3O$ (mittelst Essigsäureanhydrid in Eisessig unter Kochen bereitet) bildet aus Alkohol weifse, bei 186,5° schmelzende Nadeln. Die Constitution dieses Bromnaphtylamins liefs sich mittelst Ueberführung in die Diazoverbindung und Zersetzen des Perbromids darthun, wodurch *m-Dibromnaphtalin* resultirte. Von dem *Monobromnitronaphtalin* Guareschi's (4) erhielt Meldola nach Seiner Methode (mittelst Zinkstaub; oben) das gleichfalls von Jenem (4) schon gewonnene *Monobromnaphtylamin* (Monobromamidonaphtalin; Schmelzpunkt 63 bis 64°) und zwar in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 62°, dessen *Acetylverbindung* $C_{10}H_6Br-NHC_2H_3O$ (weifse Nadeln) bei 187° schmolz. — Aufser dem beschriebenen α-β-Dibromnaphtylamin (5) stellte Meldola ferner ein *isomeres Dibromnaphtylamin* dar, das Er als $\alpha_{[4]}$-*Monobrom*-$\beta_{[2]}$-*amido*-$\beta'_{[2]}$-*bromnaphtalin* resp. $\alpha_{[4]}$-Monobrom-$\beta'_{[2]}$-amido-$\beta'_{[3]}$-bromnaphtalin auffafste. Dasselbe entsteht durch Bromiren des obigen Acetylderivats von $\alpha_{[4]}$-Brom-$\beta_{[2]}$-naphtylamin, nachdem es in Essigsäure gelöst und abgekühlt war. Die somit zunächst auftretende *Acetylverbindung* des neuen Dibromnaphtylamins krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 221

(1) JB. f. 1871, 718; f. 1881, 476; f. 1883, 600. — (2) JB. f. 1875, 690. — (3) Daselbst, 690 f. — (4) JB. f. 1883, 604. — (5) JB. f. 1879, 375.

bis 222°, welche durch längeres Kochen (8 Stunden) in das *Dibromnaphtylamin* selbst übergehen. Dieses schmilzt bei 105°; es bildet, nachdem es aus dem schwarzen Rohproduct durch wiederholtes Umkrystallisiren mittelst verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten war, weiſse seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 105°. Verdampft man dasselbe wiederholt mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erhält man eine *Monobromphtalsäure* vom Schmelzpunkt 174°, welche mit der von Guareschi (1) beschriebenen identisch sich erwies. Um aber zu constatiren, ob die letztere wirklich eine dritte Bromphtalsäure sei (2), verglich Er sie mit der Smith'schen Säure (2), die Er nach dessen Angaben aus Tetrabrom-β-naphtol bereitete; wobei sich die Identität dieser beiden Säuren herausstellte. Den Schmelzpunkt der Smith'schen Substanz fand Er völlig übereinstimmend mit dem von Ihm und Guareschi gefundenen und auch das Anhydrid schmolz fast genau den Angaben des Letzteren gemäſs (131 bis 132°) bei 133 bis 135°. — Löst man das in Rede stehende Dibromnaphtylamin in concentrirte Schwefelsäure, fügt der etwas verdünnten Lösung Natriumnitrit hinzu und zersetzt das entstandene Diazosulfat mit absolutem Alkohol, so erhält man ein *Dibromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 74° (von Ihm $\alpha_{[4]}$-$\beta'_{[2]}$- oder $\alpha_{[4]}$-$\beta'_{[3]}$-Dibromnaphtalin genannt), welches vielleicht mit dem von Darmstädter und Wichelhaus (3) beschriebenen Körper (Schmelzpunkt 76 bis 77°) identisch ist; überführt man die Diazoverbindung des ersteren in das Perbromid und zersetzt dieses durch Alkohol, so bildet sich $\beta_{[2]}$-$\alpha_{[4]}$-$\beta'_{[2]}$- oder $\beta_{[2]}$-$\alpha_{[4]}$-$\beta'_{[3]}$-*Tribromnaphtalin*, eine aus Alkohol in kurzen weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° krystallisirende Substanz. Letzteres ist nach Meldola nicht mit dem früher (4) beschriebenen Tribromnaphtalin trotz des nahe liegenden Schmelzpunktes (113 bis 114°) identisch. — Ein drittes *isomeres* (s. oben) *Dibrom-*

(1) JB. f. 1883, 605. — (2) Vgl. über die zwei bekannten : Faust, JB. f. 1869, 575 und Pichmann, JB. f. 1879, 588; Smith, JB. f. 1879, 543. — (3) JB. f. 1869, 476 f. — (4) JB. f. 1883, 599 f.

naphtylamin, welches Er *$\beta_{[2]}$-Monobrom-$\alpha_{[4]}$-amido-$\alpha'_{[1]}$* oder *-$\alpha'_{[4]}$-bromnaphtalin* nannte und das bei 101 bis 102° schmolz, bereitete Er aus dem oben S. 751 erwähnten *$\beta_{[2]}$-Monobrom-$\alpha_{[4]}$-amidoacetnaphtalid* durch Auflösen in Eisessig und Bromiren unter Abkühlen. Es scheiden sich derart alsbald weiſse sternförmige Büschel des entsprechenden *Dibromacetnaphtalids* ab, das bei 221° schmilzt und durch Kochen mit starker Natronlauge in das Dibromnaphtylamin (weiſse Nadeln, aus Alkohol vom angegebenen Schmelzpunkt) übergeht. Ein Oxydationsversuch zur Entscheidung seiner Constitution miſslang an der geringen Menge der dabei erhaltenen Säure; ebenso wie die Ueberführung in eins der bekannten Dibromnaphtaline mittelst der Diazoverbindung, aus dem gleichen Grunde. Indeſs überführte Er eine gröſsere Menge des Dibromnaphtylamins mit Hülfe der Darstellung des Diazoperbromids in ein *Tribromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 105°, isomer mit dem obigen, weshalb Er ihm die Constitution $\beta_{[2]}$-$\alpha_{[4]}$-$\alpha'_{[1]}$ oder $\beta_{[2]}$-$\alpha_{[4]}$-$\alpha'_{[4]}$ gegeben hat. — Endlich stellte Meldola noch Jodderivate des Naphtalins dar; wobei es sich zunächst fand, daſs eine directe Jodirung weder von α- noch β-Acetnaphtalid zu erreichen war. Er verseifte daher zunächst das Gemisch der zwei Nitroacetnaphtalide (welche entstehen, wenn *α-Acetnaphtalid* in Eisessig nitrirt wird) mit alkoholischem Kali und bereitete aus den erhaltenen Nitronaphtylaminen mittelst der Diazoreaction durch Natriumnitrit sowie spätere Zersetzung durch Jodwasserstoff zunächst zwei *isomere Monojodnitronaphtaline* $C_{10}H_6JNO_2$. Die Reaction wird bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen, derart, daſs man nach dem Eintragen des Jodwasserstoffs einige Stunden stehen läſst und sodann den dunklen ockerfarbenen Niederschlag aus Alkohol mittelst Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält auf die Weise zunächst Nadeln der gleich zu beschreibenden Modification, während die unten abzuhandelnde nach einigen Tagen aus der Mutterlauge sich ausscheidet. Die Nadeln sind *$\alpha_{[4]}$-Monojod-$\alpha_{[1]}$-nitronaphtalin*, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 123° schmelzen und auch in Benzol, Eisessig und Aceton löslich sind. Durch reducirende Agentien verlieren sie

das Jod unter Rückbildung von α-Naphtylamin. Das Isomere: $\alpha_{[1]}$-*Monojod*-$\beta_{[2]}$-*nitronaphtalin* krystallisirt aus Alkohol in schönen gelben Schuppen vom Schmelzpunkt 108,5°; es geht bei der Reduction in β-Naphtylamin über. Ein drittes *isomeres* Jodnitronaphtalin: $\beta_{[2]}$-*Monojod*-$\alpha_{[1]}$-*nitronaphtalin* wurde ferner aus dem α-*Mononitro*-β-*acetnaphtalid* (1) erhalten, derart, daſs Er es zunächst in ein *Mononitro*-β-*naphtylamin* $C_{10}H_6(NO_{2\alpha[1]}, NH_{2\beta[2]})$ (ein viertes Isomere) dadurch verwandelte, daſs Er etwas Wasser und sodann Schwefelsäure bis zur völligen Auflösung hinzugab. Man erhitzt später auf dem Wasserbade während einer Stunde, fügt danach Wasser hinzu und krystallisirt das ausfallende Nitronaphtylamin aus verdünntem Alkohol um. Dasselbe bildet orangefarbene, bei 123 bis 124° schmelzende Nadeln, die keinen basischen Charakter besitzen, in kochendem Wasser wenig und in Alkohol sowie Aceton und Eisessig leicht löslich sind. Die Lösungen besitzen starke färbende Eigenschaften; ein Platinsalz lieſs sich nicht erhalten. Um diese Verbindung in das Nitrojodnaphtalin zu verwandeln, wurde die Lösung ihres Diazosulfats mit Jodwasserstoff zersetzt und die rohe ockerfarbene Substanz mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Das neue Monojodnitronaphtalin erscheint hiernach in hellstrohfarbenen glänzenden, bei 88,5° schmelzenden Nadeln, welche ihrer Bildungsweise nach die Constitutionsformel $C_{10}H_6(NO_{2\alpha[1]}, J_{\beta[2]})$ besitzen. — Zwei der obigen Jodnitronaphtaline verwandelte Er mit Hülfe von Zinkstaub in Eisessig-Lösung zunächst in die entsprechenden Jodnaphtylamine; sowie diese durch die Diazoreaction in *Dijodnaphtaline* $C_{10}H_6J_2$. Als Er derart mit α-Jod-α-nitronaphtalin verfuhr, erhielt Er ein *Monojodnaphtylamin*, welches selbst nicht isolirt wurde, dessen *Sulfat* $(C_{10}H_6JNH_2)_2 . H_2SO_4$ (2) jedoch in weiſsen Nadeln durch Versetzen der essigsauren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ausfiel. Das hieraus gewonnene $\alpha_{[1]}$-$\alpha_{[4]}$-*Dijodnaphtalin* lieſs sich zweckmäſsig durch directe Hinzufügung von Natriumnitrit-Lösung zu der mit

(1) P. Jacobson, JB. f. 1881, 478. — (2) Im Original steht $(C_{10}H_6JNH_4)_2SO_4$.

der verdünnten Schwefelsäure versehenen des Amins, Abfiltriren des Diazosulfats und endlich Eingiefsen von Jodwasserstoffsäure in das Filtrat bereiten. Derart erhält man das Dijodnaphtalin in Gestalt eines braunen Präcipitats, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren mittelst Thierkohle aus Alkohol in weifsliche Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 109 bis 110° überging. Das Isomere dieses Körpers : $\alpha_{[1]}$-$\beta_{[2]}$-*Dijodnaphtalin* bildet sich in der, der soeben beschriebenen völlig gleichen Weise aus dem obigen β-Monojod α-nitronaphtalin, und wird dasselbe auch auf gleiche Art gereinigt. Es schmilzt bei 81° und zeigt weifse schuppige Krystalle. — Folgende isomere Monobromjodnaphtaline wurden ferner in üblicher Weise mittelst der Diazoverbindungen dargestellt: $\alpha_{[1]}$-*Monobrom*-$\alpha_{[4]}$-*jodnaphtalin*, aus *p-Monobrom-α-naphtylamin* (1), welches lange farblose flache Nadeln zeigt vom Schmelzpunkt 83,5°; $\alpha_{[1]}$-*Monobrom*-$\beta_{[2]}$-*jodnaphtalin* aus dem bei 63° schmelzenden Brom-β-naphtylamin (2), das dicke weifse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 94° bildet; und endlich $\alpha_{[1]}$-*Monobrom*-$\beta_{[3]}$-*jodnaphtalin*, aus dem oben S. 754 beschriebenen α-Monobrom-β-naphtylamin bereitet (Schmelzpunkt 71,5°), dessen weifsliche Nadeln bei 68° schmolzen. — Das obige, bei 123° schmelzende Jodnitronaphtalin diente ferner zur Darstellung von $\alpha_{[4]}$-*Monojod*-$\alpha_{[1]}$-*acetnaphtalid* derart, dafs ersteres in Eisessig aufgelöst, in der Kälte mit Zinkstaub versetzt und das resultirende Jodnaphtylamin nach dem Abfiltriren sogleich mit Essigsäureanhydrid 15 Minuten hindurch gekocht wurde. Man fällt das Naphtalid sodann mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus Alkohol um, wonach es weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 196° zeigt. Erhitzt man diese in starker essigsaurer Lösung mit ungefähr 2 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 auf eine Temperatur von 70 bis 80° während 1 bis 2 Stunden, so bildet sich $\alpha_{[4]}$-*Monojod*-$\beta_{[2]}$-*nitro*-$\alpha_{[1]}$-*acetnaphtalid*, das sich aus der erkalteten Lösung, event. unter Hinzufügung von Wasser, in ockerfarbenen Nadeln abscheidet, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol strohfarben erscheinen

(1) Schmelzpunkt 94°; JB. f. 1871, 718. — (2) JB. f. 1881, 476.

und sodann den Schmelzpunkt 235 bis 236° besitzen, bei welcher Temperatur sie zugleich sublimiren; durch concentrirte Schwefelsäure scheinen sie eine complicirte Zersetzung zu erfahren. Kocht man dieses Jodnitroacetnaphtalid mit starker Alkalilauge, so entsteht unter Entweichen von Ammoniak *Monojodnitronaphtol* $C_{10}H_5(J_{\alpha[4]}NO_{2\beta[2]}, OH_{\alpha[1]})$, welches letztere durch Ansäuren der alkalischen Lösung und Umkrystallisiren des Präcipitats aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten wird vom Schmelzpunkt 145 bis 146°. Die Alkalisalze desselben färben nach dem Ansäuern Seide und Wolle schön gelb. Das *Baryumsalz* $[C_{10}H_5J(NO_2)O]_2Ba \cdot 3H_2O$, das aus der Lösung in Natronlauge durch Baryumchlorid ausfällt, bildet ein hellrothes, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver. — Endlich lehrte Er ein Jodnaphtol: $\alpha_{[1]}$-*Monojod*-$\beta_{[2]}$-*naphtol* $C_{10}H_6JOH$ auf folgende Weise darstellen: 20 g β-Naphtol, 20 g Bleiacetat und ungefähr das gleiche Gewicht gepulverten wasserfreien Natriumacetats werden zusammen in der Wärme in einem Ueberschuſs von Eisessig gelöst und nach dem nunmehrigen Abkühlen 35,2 g Jod, die in heiſsem Eisessig gelöst sind, dem Ganzen allmählich unter Umrühren hinzugefügt. Nach dem Eintragen filtrirt man zunächst vom ausgeschiedenen Jodblei ab, fällt die klare Lösung sodann mit Wasser, wäscht das flockige Präcipitat mit Wasser und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure um, am besten in der Art, daſs man in den reinen Mitteln auflöst und nunmehr Wasser bis zur Trübung hinzufügt. Das reine Jodnaphtol scheidet sich endlich in farblosen prismatischen Nadeln aus, welche bei 94,5° schmelzen, in kochendem Wasser wenig, in anderen Lösungsmitteln, als Essigsäure, Alkohol, Aceton, Aether jedoch besser sich lösen. Alkalien nehmen es gleichfalls auf, wahrscheinlich unter Zersetzung; durch Salpetersäure wird aus der Verbindung das Jod eliminirt, ebenso durch nascirenden Wasserstoff; Kaliumpermanganat führt es in Phtalsäure über, mit Dimethylanilin erhitzt giebt es *Methylviolett*, mit Diazoverbindungen allgemeine Körper der Constitution: $C_{10}H_5(J, OH)-N=N-R$. — *Acetyl-β-naphtol* kann nicht in der oben beschriebenen Weise jodirt werden.

J. Guareschi (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Bromderivate* des *Naphtalins* weiter ausgedehnt. Zunächst beschäftigte Er sich eingehender mit dem schon erwähnten *Dibromnaphtalintetrabromid* $C_{10}H_6Br_2 . Br_4$, wobei Er fand, daſs zwei *Isomere* dieser Formel sich durch Einwirkung von Brom auf das reine, bei 81 bis 82° schmelzende *β-Dibromnaphtalin* (3) sich bildeten. Das eine derselben ist das bereits besprochene (2) vom damals angegebenen Schmelzpunkt 110 bis 120°, welchen letzteren Er indeſs zu 97 bis 100° corrigirte; dieses entsteht in hervorragender Menge, während das gleich zu beschreibende Isomere (Schmelzpunkt 173 bis 174°) als Nebenproduct bei der gleichen Reaction auftritt. Letzteres : *Dibromnaphtalin-a-tetrabromid* wird auf folgende Art aus dem Reactionsproduct (30 g Dibromnaphtalin + 25 ccm Brom unter Eiskühlung), das eine rothe Farbe besitzt und beinahe völlig fest geworden, abgeschieden. Man entfernt von der Masse das Brom durch einen Luftstrom und behandelt mit Aether, durch welchen man eine feste Substanz (wesentlich das Tetrabromid vom Schmelzpunkt 100°) von einer Lösung trennt, welche letztere bis zur Hälfte und darüber abzudestilliren ist. Die auf diese Art successive abgeschiedenen weiſsen Krystalle krystallisirt man, sofern sie oberhalb 135° schmelzen, aus Chloroform um, wonach das reine Tetrabromid A vom Schmelzpunkt 173 bis 174° sich repräsentirt. Dasselbe ist in Wasser nicht, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln wenig löslich; kocht man es mit alkoholischem Kali, so geht es ebenso wie (besser) beim Behandeln mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol in *Tetrabromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 175° über. — Krystallisirt man die obige, durch Aether nicht gelöste Substanz aus Chloroform um, so erhält man zwar groſse Prismen vom einheitlichen Schmelzpunkt 118 bis 120°, von denen es jedoch erweislich ist, daſs sie keine einheitliche Verbindung vorstellen, da sie mit Aether, in

(1) Atti della R. academia delle Scienze di Torino **21**; 27. Decemb. 1885; 13 Seiten. — (2) JB. f. 1883, 601 ff.; siehe auch JB. f. 1884, 552. — (3) JB. f. 1877, 412; JB. f. 1883, 601.

welchem sie sehr wenig löslich sind, sich in Fractionen vom Schmelzpunkt 98° anfangend bis 139° spalteten. Zweckmäfsig krystallisirt man sodann diejenigen Fractionen, welche bei 110 bis 120° sowie bei 120 bis 130° schmelzen, aus Chloroform um, wonach es gelingt, eine bei 97 bis 100° schmelzende Krystallisation zu erhalten : das *isomere* Dibromnaphtalintetrabromid $C_{10}H_6Br_2 . Br_4$. Diese Verbindung zersetzt sich leicht in der Wärme unter Entbindung von Brom und Bromwasserstoff; durch alkoholisches Kali wird sie gleichfalls leicht zersetzt. Bei ihrer Darstellung resp. bei der Behandlung von dem bei 81° schmelzenden Dibromnaphtalin mit Brom in oben angegebener Weise erhält man manchmal ein *Tetrabromnaphtalintetrabromid* $C_{10}H_4Br_4 . Br_4$, welches sich in den bei 122 bis 144°, 132 bis 140° sowie 122 bis 160° schmelzenden Antheilen des Rohproducts findet, die man zur Reinigung mit Aether kocht. Beim Verdunsten des letzteren gewinnt man sodann ein öliges, bald erstarrendes Product, welches nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Chloroform weifse Krystalle des neuen Körpers giebt, die unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff bei 172 bis 174° schmelzen. — Das oben schon erwähnte *Tetrabromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 175° wird zweckmäfsig auf die Weise dargestellt, dafs man das Dibromnaphtalintetrabromid (vom Schmelzpunkt 173°) (5 g) auf dem Wasserbade in Benzol (100 g) löst und sodann mit einer noch warmen Lösung von Natrium (0,7 g) in absolutem Alkohol (30 g) mischt. Nach Vollendung der eintretenden heftigen Reaction wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, später vom Chlornatrium abfiltrirt, mit Wasser das Alkali fortgewaschen, das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (Ausbeute 60 Proc.). Der Körper krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, er sublimirt in perlmutterglänzenden Blättern; in kaltem Alkohol ist er zu $^1/_{200}$, in kochendem zu $^1/_{100}$ Thln. löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure bildet er neben dem unten beschriebenen neuen *Tetrabromnaphtochinon* das früher erwähnte *Dibrom-*

phtalid (1). Das Tetrabromnaphtalin existirt in zwei *physikalisch isomeren* Modificationen, von welchen die gebräuchliche die obigen Nadeln sind, neben welcher sich aber häufig die andere (kurze Prismen) abscheidet; wegen der Bildung von Dibromphtalid aus demselben wird ihm die *Constitutions*formel $C_{10}H_4(Br_{[2]}, Br_{[3]}, Br_{[5]}, Br_{[8]})$ gegeben. Ein *isomeres* Tetrabromnaphtalin und zwar vom Schmelzpunkt 119 bis 120° entsteht aus dem obigen Tetrabromid vom Schmelzpunkt 97 bis 100° (oder auch aus dem bei 118 bis 120° schmelzenden Gemisch) in gleicher Weise wie die bei 175° schmelzende Verbindung, allerdings neben der letzteren. Die Trennung geschieht durch Aether, in welchem diese nicht, das bei 120° schmelzende Tetrabromnaphtalin jedoch löslich ist. Zur völligen Reinigung ist es nöthig, die ätherische Lösung des Rohproducts zu verdampfen, nochmals mit Aether aufzunehmen und den von der Lösung verbleibenden Rückstand mehrere Male aus Alkohol umzukrystallisiren, welcher es in kleinen farblosen Nadeln absetzt. — Das oben bereits vermerkte *Tetrabromnaphtochinon* $C_{10}H_2Br_4O_2$ ist mit den schon dargestellten Körpern der gleichen Zusammensetzung (2) *isomer.* Zur Darstellung erwärmt man auf dem Wasserbade eine Lösung von 1 g Tetrabromnaphtalin (Schmelzpunkt 175°) in 120 g Eisessig mit einer solchen von 5 g Chromsäure in 90 g Eisessig während ein- und einer halben Stunde, bis zur Grünfärbung der Masse, fällt das Chinon mit Wasser aus und krystallisirt es aus Alkohol um. Das Dibromphtalid verbleibt in der essigsauren Mutterlauge. Dieses Tetrabromnaphtochinon erscheint in schönen prismatischen citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 225°, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind; seiner Abstammung zufolge kommt ihm die Constitutionsformel $C_6H_2(CO_{[1]}, Br_{[2]}, Br_{[3]}, CO_{[4]}, Br_{[5]}, Br_{[8]})$ zu. — Derselbe studirte ferner die Einwirkung von Chromsäure auf α-, β- und *γ-Dichlornaphtalin* (3). Aus dem α-Derivat (Schmelzpunkt 38

(1) JB. f. 1883, 603. — (2) JB. f. 1884, 1232 und 1234. — (3) JB. f. 1869, 484; f. 1882, 447 (α-); JB. f. 1869, 484; f. 1876, 676 (β-); JB. f. 1876, 407; f. 1883, 431 (γ-).

bis 40°) erhielt Er ein bei 178 bis 178,5° schmelzendes, in gelben, sublimationsfähigen Nadeln krystallisirendes *Dichlornaphtochinon*; aus dem β-Derivat (Schmelzpunkt 68°) ein *isomeres* Dichlornaphtochinon, das gleichfalls gelbe Nadeln, aber den Schmelzpunkt 171 bis 174° zeigte; aus dem γ-Derivat (Schmelzpunkt 107°) jedoch kein Chinon, sondern eine neue *Monochlorphtalsäure* in guten Krystallen, die bei 184° schmolzen und deren *Anhydrid* den Schmelzpunkt 124 bis 125,5° zeigte. — Im Anschlusse an Obiges theilte Er endlich mit, dafs Biginelli in Seinem (Guareschi's) Laboratorium durch Einwirkung von Chlor auf *α-Monobromnaphtalin* (1) ein *Monochlorbromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 119 bis 119,5°, durch Einwirkung von Brom auf *α-Monochlornaphtalin* (2) ein *isomeres* Monochlorbromnaphtalin gewonnen habe, das bei 65 bis 66° schmolz.

W. de la Royere (3) hat über das Bromid $C_{10}H_{14}Br_4$ (4), welches Er nunmehr *α-Tetrabromhydrocamphen* (siehe unten das β-Derivat) nennt, Weiteres berichtet. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) auf die feingepulverte Verbindung im Wasserbad erhielt Er daraus *Dibromhydrocamphen* $C_{10}H_{16}Br_2$. Man operirt so lange, bis statt des Tetrabromids weifse Flocken, welche die Flüssigkeit überragen, erscheinen, bringt sodann das Ganze auf einen Hahntrichter, wäscht mit grofsen Mengen Wasser aus, prefst die feste Masse ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Das Dibromid erscheint hiernach in hexagonalen Tafeln vom Schmelzpunkt 55,5°, die schwach nach Terpentin riechen und in Alkohol sowie anderen Lösungsmitteln, nicht aber Wasser sich lösen und bei höherer Temperatur, als derjenigen des Schmelzpunktes, sich dissociiren. Am besten krystallisirt der Körper aus Essigsäure; man kann ihn auch, aber nicht vortheilhaft, mittelst Natriumamalgam bereiten. Durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung geht er, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, wieder in Tetrabromhydrocamphen über. Läfst man auf letzteren,

(1) JB. f. 1865, 562; f. 1871, 718. — (2) JB. f. 1869, 484. — (3) Belg. Acad. Bull. [3] 9, 565. — (4) JB. f. 1882, 774.

12 Stunden hindurch unter Kochen am Rückflufskühler, alkoholisches Kali wirken, so entsteht *Tribromcamphen* $C_{10}H_{13}Br_3$, welches letztere aus der Masse nach dem Abkühlen sich zum Theil abscheidet, zum Theil durch Wasser gefällt werden kann. Man reinigt die anfangs braune Verbindung aus Alkohol mittelst Thierkohle, wodurch sie endlich in farblosen prismatischen Nadeln erhalten wird. Diese schmelzen bei 72 bis 73°, dissociiren sich bei höherer Temperatur und lösen sich mit Ausnahme von Wasser in den gebräuchlichen Mitteln. Alkoholisches Ammoniak im Ueberschufs verwandelt das Tetrabromhydrocamphen im Gegensatz zu Kali in *Dibromcamphylen* $C_{10}H_{12}Br_2$; zu welchem Zwecke man im Rohr bei 150° während vier Stunden operirt. Das Product der Reaction wird mit Wasser behandelt, welches ein bräunliches, sehr rasch erstarrendes Oel fällt, welche Krystallmasse sodann nach der Reinigung aus Alkohol farblose perlmutterglänzende Blättchen bildet, die unter dem Mikroskop als rechtwinklige Tafeln erscheinen, bei 52° schmelzen, bei 260°, anscheinend ohne Zersetzung, sieden, schwach nach Terpentin riechen und, mit Ausnahme von Wasser, sich in neutralen Lösungsmitteln auflösen. — Feuchtes Silberoxyd im Ueberschufs wirkt auf Tetrabromhydrochinon, wenn dieses in Essigäther-Lösung damit zusammenkommt, genau wie Kalihydrat, unter Entstehung des obigen *Tribromcamphens.* Der Versuch läfst sich sowohl im verschlossenen Rohr bei 100° als auch auf dem Wasserbad am aufsteigenden Kühler ausführen.

Derselbe (1) berichtete über ein physikalisch *isomeres β-Tetrabromhydrocamphen* $C_{10}H_{14}Br_4$, welches Er als Nebenproduct bei der Darstellung des gewöhnlichen (2), nunmehr *α-Tetrabromhydrocamphen* genannten, erhielt und zwar zunächst als gelbes Oel, das Er in folgender Weise reinigte. Nachdem man fünf bis sechs Monate hindurch dasselbe hat stehen lassen, ist die sämmtliche darin aufgelöste Menge des obigen Tetrabromhydrocamphens abgeschieden. Nunmehr wird zu dem klaren

(1) Belg. Acad. Bull. [3] **10**, 759. — (2) Vgl. über das bekannte oben und JB. f. 1882, 774.

Oel ein gleiches Vol. Eisessig geschüttelt, womit es sich mischt, und eine Reihe von Wochen (etwa 3) hingestellt, nach welcher Zeit ein flockiger weifser Niederschlag ausgefallen ist, den man auf Glaswolle sammelt und sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Dieses β-Tetrabromhydrocamphen erscheint zum Unterschiede von dem isomeren : α-Tetrabromhydrocamphen (1) aus diesem Lösungsmittel in grofsen Krystallen, die aus zusammengelegten Nadeln bestehen, aus Chloroform in rechtwinkligen Tafeln, schmilzt bei 138° und besitzt bei 16° das spec. Gewicht 1,93711 (*α-Tetrabromhydrocamphen* krystallisirt aus Chloroform in rhombischen Platten und besitzt das spec. Gewicht 2,20421 bei 15°). Der Rotationscoëfficient in Chloroform-Lösung (nach rechts) ist ferner für das α-Derivat 27°53′, für das β-Derivat (in gleicher Richtung) 3°51′ d. h. das molekulare Drehungsvermögen des ersteren ist gleich 405°44′, des zweiten gleich 56°1′. Die *physikalische Isomerie* der in Rede stehenden Verbindungen ergab sich daraus, dafs Kali, Ammoniak und Silberoxyd mit dem β-Tetrabromhydrocamphen die gleichen Producte als mit dem α-Derivat (oben) bildete.

Th. Carnelley und A. Thomson (2) haben einige Bromderivate von *Diphenyl*, *Tolylbenzol* und *Ditolyl* dargestellt. — *Tribromdiphenyl* $C_6H_4Br-C_6H_3Br_2$ liefs sich durch Einwirkung von Brom im Ueberschufs auf ein Gemisch von Diphenyl und 1,4 Tolylbenzol (mittelst Hinstellen während einiger Stunden) erhalten, sowie durch Schütteln mit Natronlauge und sodann Wasser, endlich Umkrystallisiren aus viel Alkohol (nach dem Ausziehen mit diesem) rein darstellen. Hiernach zeigt es farblose seideartige Nadeln vom Schmelzpunkt 90°, die selbst in heifsem Alkohol sehr wenig löslich sind und welche bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig p-Monobrombenzoësäure geben. — Wirkt Brom auf Diphenyl allein, so entsteht eigenthümlicher Weise *Di-p-Dibromdiphenyl* $C_6H_4Br-C_6H_4Br$ (3) und

(1) Vgl. über das bekannte oben und JB. f. 1882, 774. — (2) Chem. Soc. J. 47, 586. — (3) JB. f. 1874, 405; über die Krystallform vgl. JB. f. 1881, 396 f.

zwar in zwei verschiedenen Modificationen. Zur Darstellung löst man 5 g Diphenyl in 15 g Schwefelkohlenstoff, fügt allmählich 16 g Brom unter Abkühlen hinzu und erwärmt nach Beendigung der Reaction auf dem Wasserbad zwei Tage hindurch am Rückflufskühler. Hiernach mufs jedoch die Masse noch mit 1 g Brom im geschlossenen Rohr zwei Stunden hindurch auf 90° erhitzt werden; sodann wird vom Lösungsmittel abdestillirt, mit Natronlauge geschüttelt und mit heifsem Wasser gewaschen und endlich mit heifsem Alkohol behandelt. Das hierin Unlösliche gab nunmehr nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff eine Abscheidung, aus welcher zwei Arten von Krystallen : Prismen und Octaëder mechanisch abgesondert werden konnten. Beide Modificationen besafsen den Schmelzpunkt 162°, die Prismen waren in Alkohol völlig, die Octaëder fast unlöslich. — *Monobrom-p-tolylbenzol* $C_{13}H_{11}Br(C_{12}H_8Br-CH_3$?) bereitete Er durch einfaches Bromiren von *Tolylbenzol*, welches letztere Er mit dem Siedepunkt 263 bis 267° durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Monobrombenzol und p-Monobromtoluol erhielt (1). Man setzt so lange Brom hinzu, als Abscheidung einer festen Masse eintritt, entfernt darauf das Brom durch Natronlauge, wäscht und extrahirt mit kaltem Alkohol. Der Rückstand ist sodann aus heifsem Alkohol umzukrystallisiren, wonach man das Bromderivat in kleinen perlenartigen Tafeln (?) vom Schmelzpunkt 127 bis 129° resp. 131° gewinnt, welche auch in heifsem Alkohol nur spärlich, leicht jedoch im Benzol und Toluol löslich sind. — Von *Dibromtolylbenzol*, dem Er die Formel $C_{12}H_7Br-CH_3$ gab, wurden zwei isomere, aber nicht näher beschriebene Modificationen erhalten; oxydirte Er nämlich die gemischten Bromide, so entstanden zwei isomere *Dibromphenylbenzoësäuren* $C_{12}H_7Br_2-COOH$. Zur Darstellung der letzteren mufs man mit unzureichenden Mengen Chromsäure in Eisessig kochen (während einer Stunde), die Masse danach mit einer grofsen Menge Wasser ausfällen, das Präcipitat mit warmem Ammoniak digeriren, von einem Rück-

(1) Vgl. über den Siedepunkt JB. f. 1871, 436 f. (Benzylbenzol) = 263°.

stand (siehe unten) abfiltriren und das Filtrat mit Salzsäure fällen. Der Niederschlag ist endlich zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren und zu sublimiren. Die neue Säure schmilzt bei 201,5 bis 203,5°, erstarrt wieder bei 201 bis 200° und sublimirt in kleinen nadelförmigen Prismen. Wenn man danach den obigen Rückstand (A) von Neuem mit Chromsäure in Eisessig oxydirt und zur Reinigung wie oben verfährt, so erhält die *isomere* Dibromphenylbenzoësäure, welche bei 232° schmilzt, bei 225° wieder erstarrt und gleichfalls sublimationsfähig ist. — Von dem *Ditolyl* wurde die flüssige Modification (Ortho-Paraderivat) (1) in Arbeit genommen sowie zur Darstellung des *Monobrom-o p-ditolyls* $C_6H_4CH_{3[2]}-C_6H_3(Br_{[2]\ \text{oder}\ [3]}, CH_{3[4]})$ das Brom allmählich unter Abkühlung zum Kohlenwasserstoff hinzugegeben. Nach der üblichen Reinigung mittelst Natronlauge wird das Product aus viel Alkohol umkrystallisirt, wonach neben einem braunen Oel sich Nadeln abscheiden, welche letztere nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 93 bis 95° schmelzen und sodann wenig in Alkohol, leicht in Aether oder Benzol löslich sind. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig giebt dieses Bromditolyl *Monobromterephtalsäure* (2). Das oben erwähnte Oel stellt nach dem Trocknen ein *isomeres* Monobromditolyl vor, welches nach den Resultaten der Oxydation die Constitutionsformel $C_6H_4CH_{3[4]}-C_6H_3(Br_{[4]}, CH_{3[2]})$ besitzt. Diejenige Oxydation, welche mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig ausgeführt wurde, lieferte *Monobromdiphensäure* $C_6H_4(COOH)_{[4]}-C_6H_3(Br_{[4]}, COOH_{[2]})$, die durch viel Wasser aus der Masse gefällt und sodann aus ammoniakalischer Lösung gereinigt werden konnte. Dieselbe schmilzt bei 208° (= 215° corr.). Oxydirt man 1,2 g des flüssigen Bromditolyls mit 10 g Chromsäure in Eisessig-Lösung, so wird eine *Monobromphtalsäure* $C_6H_3(Br_{[4]}, COOH_{[2]}, COOH_{[1]})$ gebildet, die isomer mit der von Faust (3) erhaltenen ist und welcher nach Ihm die obige Constitutionsformel zugeschrieben wird.

(1) JB. f. 1877, 384 f. — (2) JB. f. 1879, 686. — (3) JB. f. 1869, 575.

Ihrem Schmelzpunkte zufolge ist sie jedoch von beiden bekannten Bromphtalsäuren (1) verschieden *(F.)* — *Dibromditolyl* $C_{14}H_{12}Br_2$ stellt man aus 7,7 g Ditolyl dar mittelst Auflösen in Schwefelkohlenstoff und Hinzufügung von 12,4 g Brom unter Abkühlung. Das mit Alkali behandelte Rohproduct läſst sich aus sehr viel heiſsem Alkohol umkrystallisiren, wonach Krystalle ausfallen, deren Mutterlauge das oben beschriebene Monobromditolyl enthält. Nach dem zweimal wiederholten Reinigen aus Alkohol stellen letztere das reine Dibromditolyl vor, welches bei 152° (= 156° corr.) schmilzt, in langen, fast haarfeinen, schönen glänzenden Nadeln krystallisirt, die in Alkohol und Aether viel weniger als das Monoderivat löslich sind. Wird der Körper mit Chromsäure in genügender Menge und Eisessig oxydirt, so entsteht eine gelbe *Verbindung* der Formel $C_{14}H_6Br_2O_2$ (wahrscheinlich ein Keton) vom Schmelzpunkt 166°, und kocht man diese nochmals mit einem groſsen Ueberschuſs an Chromsäure (in Eisessig), so bildet sich ein höheres Oxydationsproduct : eine gleichfalls gelbe Verbindung, wahrscheinlich $C_{14}H_8Br_2O_4$.

W. Allen und A. Kölliker (2) haben auf folgende Art aus *Triphenylmethan*, welches Sie nach Fischer (3) darstellten, *Triphenylcarbinbromür* $C_{19}H_{15}Br$ erhalten. Zur Bereitung des letzteren wird in einem langhalsigen Kolben der Kohlenwasserstoff im Oelbade bei 130° mit der berechneten Menge Brom langsam versetzt und endlich, wenn die Abscheidung des Bromürs beginnt, das Ganze auf 150° erhitzt. Das geschmolzene Product ist sodann zum Abrauchen über Natronkalk zu stellen, danach in der gerade hinreichenden Menge Schwefelkohlenstoff zu lösen und dieser im trocknen Luftstrom langsam abzudunsten; wonach das neue Bromür sich in schönen hellgelben, hexagonal-rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 152° abscheidet (Ausbeute fast theoretisch). Durch Einwirkung

(1) JB. f. 1869, 575 (138°); f. 1883, 604 f. und dieser JB. : Meldola, S. 755 (174°). — (2) Ann. Chem. **227**, 107; siehe auch Kölliker, Ann. Chem. **228**, 254. — (3) JB. f. 1878, 477 f.

von Natriumacetessigäther auf dieses Triphenylcarbinbromür erhielten Sie selbst bei Anwendung gleicher Mol. *Di-triphenylcarbinacetessigsäure Aethyläther* $CH_3-CO-C[C(C_6H_5)_3]_2-COOC_2H_5$. Zur Darstellung mufs man trockenen *Natriumacetessigäther* verwenden, welcher nach Harrow (1) derart bereitet wird, dafs 10 Thle. Natrium am Rückflufskühler in 100 Thln. absolutem Alkohol gelöst werden, zu der Lösung ein gleiches Volum Alkohol hinzugefügt, danach das Gemenge (welches festes Natriumäthylat suspendirt enthält) unter Umschütteln mit 56,5 Thln. Acetessigäther nebst der gleichen Menge trocknen Aethers versetzt und diese Lösung mit 2 Thln. Wasser tüchtig verrührt wird. Die sich ausscheidende weifse Krystallmasse ist abzusaugen und über Schwefelsäure zu trocknen. Diesen festen Natracetessigäther suspendirten Sie in Aether und fügten die ätherische Lösung von Triphenylcarbinbromür hinzu, wonach noch 2 Stunden hindurch am Rückflufskühler erhitzt wurde. Sodann filtrirt man vom Bromnatrium ab, destillirt das Lösungsmittel ab und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Aether um. Man erhält danach den substituirten Acetessigäther in Gestalt farbloser durchsichtiger Krystalle vom Schmelzpunkt 159,5 bis 160,5°, die durch Kali in alkoholischer Lösung zu *Triphenylcarbinäthyläther* $(C_6H_5)_3C-OC_2H_5$ werden, dessen Schmelzpunkt Sie im Gegensatz zu Hemilian (2) zu 83° fanden. Dieser Ester liefert mit Acetylchlorid, in welchen er sich anfangs auflöst, sehr bald eine Ausscheidung von *Essigsäure-Triphenylcarbinoläther* $CH_3COO-C(C_6H_5)_3$, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 99°, nach dem Umkrystallisiren aus Aether.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

A. Pfungst (3) theilte einige Versuche mit über das Verhalten von *Nitromethan* (4). Erhitzt man letzteres (2 Mol.) mit

(1) In der JB. f. 1880, 822 erwähnten Abhandlung. — (2) JB. f. 1874, 444. — (3) J. pr. Chem. [2] **32**, 237. — (4) JB. f. 1872, 287, 296.

Dichlorhydrin (1 Mol.) in Röhren 20 Stunden hindurch auf 220°, so entsteht unter Abscheidung von Chlorammonium und Entbindung von Kohlensäure ein Körper der Formel $C_4H_6O_2Cl_2$, welcher als wasserhelles Oel überging, nachdem bis 200° abdestillirt und von da an im Vacuum weiter erhitzt worden war. Zur Aufklärung ihrer Constitution erhitzte Er diese Verbindung mit alkoholischem Natron auf dem Wasserbade, wodurch sich Chlornatrium neben einem Oel bildete, welches letztere sich leicht in Wasser löste und durch Erwärmen damit in Ameisensäure und Glycerin zerfiel. Die in Rede stehende Verbindung war mithin *Ameisensäure-Glycerinäther* $HCO-O-C_3H_5(OH)_2$, während die obige $C_4H_6O_2Cl_2$ hiernach als *Ameisensäure-Dichlorhydrinäther* $HCO-O-C_3H_5Cl_2$ aufzufassen ist.

A. Villiers (1) berichtete Weiteres (2) über *Tetranitroäthankalium.* Dasselbe erscheint im frisch bereiteten Zustande in schönen, schwefelgelben Krystallen; nach einigen Tagen zersetzt es sich jedoch in eine amorphe braun-lilafarbene Masse, welche die ursprüngliche Form beibehalten hat, die indeſs nachweislich neben nicht genauer untersuchten Producten hauptsächlich saures kohlens. Kalium enthält. Nicht nur mit Brom, wie schon erwähnt (3), sondern auch mit Chlor und Jod giebt es die entsprechenden Verbindungen : *Tetranitroäthylenbromür-Kali* $C_2Br_2(NO_2)_4 . K_2O$; *Tetranitroäthylenchlorür-Kali* $C_2Cl_2(NO_2)_4 . K_2O$ und *Tetranitroäthylenjodür-Kali* $C_2J_2(NO_2)_4 . K_2O$. Von diesen ist die erstere ein Körper, dessen wässerige Lösung nur in Gegenwart überschüssigen Kali's beständig ist; für sich dissociirt sie sich bald und zwar, wie es scheint, unter Bildung von Tetranitroäthylenbromür. Versetzt man seine gesättigte Lösung mit Silbernitrat so fällt *Tetranitroäthylenbromür-Silberoxyd* $C_2Br_2(NO_2)_4 . Ag_2O$ in schönen glänzenden gelben Nadeln aus, welche bei 100° für sich, aber auch schon bei 40° bei der geringsten Reibung detoniren, sowie am Lichte sich schwärzen. Das Tetranitroäthylenchlorür-Kali krystallisirt in strohgelben

(1) Bull. soc. chim. [2] **43**, 322. — (2) JB. f. 1884, 582; f. 1883, 608. — (3) JB. f. 1884, 583.

Formen, die bei 147° detoniren; auch das entsprechende Jodür krystallysirt und zwar in schönen gelben Flitterchen, die sich sehr rasch schwärzen.

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

Nach Messungen von E. Wickel (1) sind die krystallographischen Daten von *o-Dinitrobenzol*, welche bereits Bodewig (2) angab, vollkommen bestätigt. Hinzuzufügen ist, dafs man den Körper in grofsen dicken Krystallen aus Aceton und Chloroform, in sehr dünnen Blättchen mit stark spiegelnden Flächen aus Benzol erhält. Eine Spaltbarkeit ist ziemlich deutlich nach (001), die Farbe gelbgrün durchsichtig. Die Ebene der optischen Axen für Blau ist die Symmetrieebene, für Roth die dazu Senkrechte. Die erste Mittellinie, im spitzen Axenwinkel β liegend, neigt gegen die Axe c. Die optische Untersuchung ergab 66°12′ für Li, 65°40′ für Na, 64°30′ für Tl; ferner eine negative Doppelbrechung.

W. A. Nayes und W. E. Moses (3) haben in weiterer Ausdehnung der Untersuchungen des Ersteren (4) auch das *m-Mononitrotoluol* (5) der oxydirenden Einwirkung von alkalischem Kaliumferricyanat ausgesetzt. Die Bereitung des Nitrotoluols geschah aus p-Acettoluid (6) mittelst der von Cosack (7) resp. Goldschmidt (8) angegebenen Methoden (Nitrirung, Abspalten der Acetylgruppe, Behandeln mit salpetriger Säure und Entfernen der Diazogruppe durch Alkohol), wodurch Sie ein völlig reines Präparat erhielten. Die Behandlung mit Kaliumferricyanat wurde ferner derart (auch zum Vergleich wiederholt mit o- und p-Nitrotoluol) ausgeführt, dafs 1 g

(1) Zeitschr. Kryst. **11**, 82 (Ausz.). — (2) JB. f. 1876, 375. — (3) Am. Chem. J. **7**, 149. — (4) JB. f. 1883, 464. — (5) JB. f. 1869, 402; hier Orthonitrotoluol genannt. — (6) Daselbst, 676. — (7) JB. f. 1880, 539. — (8) In der JB. f. 1878, 504 erwähnten Abhandlung.

des Nitrotoluols etwa 3 Stunden hindurch mit 25 g Ferricyanat, 10 g caustischem Kali und 100 ccm Wasser gekocht wurde. Das nicht oxydirte Nitrotoluol liefs sich danach mit Wasserdampf abtreiben, die filtrirte Lösung zur Entfernung des Ferricyanats concentriren und nach dem abermaligen Filtriren und Auswaschen, sodafs die gesammte Flüssigkeit 70 ccm betrug, diese mit einem Gemisch von 5 ccm conc. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser zersetzen. Hiernach schüttelten Sie mit Aether aus, dreimal mit je 20 ccm, liefsen den Auszug eindunsten und den Rückstand über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz trocknen. Es ergab sich derart, dafs m-Nitrotoluol überaus schwer zu oxydiren war (zu m-Nitrobenzoësäure), schwieriger noch als Toluol.

E. Nölting und O. N. Witt (1) beobachteten in dem sogenannten „flüssigen" Dinitrotoluol (2), welches als Nebenproduct bei der technischen Bereitung des *1, 2, 4-Dinitrotoluols* auftritt, aufser dem bei 61,5° schmelzenden *1, 2, 6-Dinitrotoluol* (3) noch *m-* und *p-Mononitrotoluol*, welches letztere dadurch isolirt werden kann, dafs man aus dem rohen technischen Product durch Wasserdampf die gesammten Mononitrotoluole austreibt (etwa 40 Proc. der gesammten Menge) und diese nach dem Trocknen fractionirt. o-Mononitrotoluol war, entgegengesetzt den Beobachtungen von Claus und Becker (2) nur sehr wenig vorhanden, während das p- und m-Derivat fast in gleichen Antheilen destillirten.

E. Lellmann (4) berichtete über ein drittes : *γ-Dinitro-p-xylol*, welches bei der Nitrirung des p-Kresols neben den Isomeren (α- und β-) (5) entsteht und auf folgende Weise abgeschieden wird. Man nitrirt zunächst derart, dafs man je 25 g p-Xylol in 125 g rauchende Salpetersäure (spec. Gewicht 1,51) langsam einträgt, die nach einigen Tagen sich abscheidenden

(1) Ber. 1885, 1336. — (2) Claus und Becker, JB. f. 1883, 616 f.; siehe auch JB. f. 1874, 754; f. 1882, 536. — (3) *γ-Dinitrotoluol*, JB. f. 1869, 403. — (4) Ann. Chem. **228**, 250. — (5) JB. f. 1874, 387; f. 1881, 399.

Krystalle sammelt und mit Hülfe von Alkohol und Aether bald die ganze Masse fractionirt, umkrystallisirt sowie auch mechanisch die Krystalle nach ihrer Form voneinander sondert (specielle Angaben über die Scheidung der Isomeren fehlen in der Originalabhandlung). Das γ-Dinitro-p-xylol $C_6H_2[(CH_3)_2, (NO_2)_2]$ erhält man somit auf umständliche Weise in langen gelben glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, die sich in kaltem Alkohol wie Aether schwer, in den heifsen Lösungsmitteln leichter lösen. Die Ausbeute beträgt 2 Proc. des angewendeten p-Xylols. — Um die Constitution der drei Dinitro-p-xylole zu ermitteln, überführte Er dieselben in die Amidoverbindungen mittelt Zinn und Salzsäure und liefs die *Diamine* gegen Rhodanammonium in einer Weise reagiren, welche in diesem Bericht : aromatische Amine näher erläutert ist und zur Aufklärung der Constitution derselben resp. der entsprechenden Dinitroverbindungen (in Sinne der Benzolhypothese) untrüglich sein soll. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, dafs in dem bei 93° schmelzenden α-Dinitro-p-xylol (1) die Nitrogruppen in der Orthostellung sich befinden, demzufolge dieses *o-Dinitro-p-xylol* zu nennen wäre, während in dem bei 124° schmelzenden β-Dinitro-p-xylol (1) Metastellung vorhanden, dasselbe also gleich *m-Dinitro-p-xylol* ist. Von dem γ-Dinitro-p-xylol wurde übrigens eine einschlägige Untersuchung nicht durchgeführt, aber nichtsdestoweniger (gemäfs den Grundforderungen der Hypothese) angenommen, dafs dasselbe *p-Dinitro-p-xylol* sei.

O. Heintze (2) mafs das *Trinitro-p-xylol* vom Schmelzpunkt 137° (3), welches aus Aceton umkrystallisirt war. Es ist monoklin. a : b : c = 2,4134 : 1 : 1,9194; β = 75°40′. Beobachtete Formen : (001) 0P, ($\bar{1}$11) + P, (100) ∞P∞. Die Krystalle sind meist tafelförmig nach (001), zuweilen auch prismatisch nach ($\bar{1}$11) ausgebildet. Die Flächen sind vielfach geknickt und uneben. Gemessene Winkel : (001) : (100) = 75°40′; (001) : (11$\bar{1}$) = 111°45′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 118°12′. Eine

(1) JB. f. 1874, 387; f. 1881, 399. — (2) Zeitschr. Kryst. **11**, 83 (Ausz.). — (3) Vgl. über den Schmelzpunkt JB. f. 1880, 728.

Spaltbarkeit ist vollkommen nach (001); die Farbe ist hellgelb, die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie neigt sich um 28°12′ gegen die Axe c im stumpfen Winkel β. Für das optische Verhalten ergab sich : β = 1,4760 für Li, 1,4697 für Na, 1,4633 für Tl; ferner eine negative Doppelbrechung.

E. Wickel (1) hat das *Mononitromesitylen* (Schmelzpunkt 44 bis 45°) (2) gemessen, das Er rhombisch fand. a : b : c = 0,5600 : 1 : 0,4878. Beobachtete Formen : (010) $\infty \breve{P} \infty$, (110) ∞P, (101) $\bar{P}\infty$, (001) 0P. Die Krystalle sind meist dünn tafelartig nach (010). Gemessene Winkel : (110) : ($1\bar{1}0$) = 58°30′; (101) : (001) = 41°3½′. Eine Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet; die Farbe ist gelbgrün. Die Ebene der optischen Axen ist (100), die erste Mittellinie die Axe c. Die optische Untersuchung ergab für Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht : $2 E_a$ = 65°10′ (Li), 65°32′ (Na), 66°6′ (Tl) sowie $2 H_a$ 42°15′ (Li), 42°35′ (Na), 43°8′ (Tl).

In einer Berichtigung über die in diesem JB. S. 671 f. angeführten Untersuchungen haben R. Anschütz und C. Romig (3) mitgetheilt, daſs sowohl der für *Mono-* als auch *Dinitrodiphenyläthan* gehaltene Körper bei der Oxydation mit Chromsäure *Benzophenon* geben, mithin höchst wahrscheinlich bei ihnen die Nitrogruppen in der Seitenkette sich befinden; sie also die resp. Constitutionsformeln $(C_6H_5)_2{=}C_2H_3(NO_2)$ und $(C_6H_5)_2{=}C_2H_2(NO_2)_2$ besitzen.

Amine der Fettreihe.

F. Raschig (4) studirte einige *organische Jodstickstoffe.* Wird salzs. Methylamin mit den erforderlichen Mengen Natronlauge und in Jodkalium gelösten Jods versetzt, so geht es voll-

(1) Zeitschr. Kryst. **11**, 81 (Ausz.). — (2) JB. f. 1874, 392. — (3) Ber. 1885, 935. — (4) Ann. Chem. **230**, 221.

ständig in *Dijodmethylamin* (1) über, nach der Gleichung: $CH_3NH_2 . HCl + 4J + 3NaOH = CH_3NJ_2 + NaCl + 2NaJ + 3H_2O$. Wendet man für jedes Gramm Jod etwa 50 bis 100 ccm Flüssigkeit an, so fällt die Verbindung sofort als braunrother, rasch ziegelroth werdender Niederschlag aus, der sich frisch dargestellt vollständig in Salzsäure löst, beim Trocknen sowie langsam auch schon unter Wasser unter Zersetzung braun wird. Der so veränderte Körper hinterläfst beim Lösen in Salzsäure Jod. Ammoniak führt, nach der Gleichung $CH_3NJ_2 + NH_3 = NHJ_2 + CH_3NH_2$, in Wasser suspendirtes Dijodmethylamin sofort in schwarzes *Dijodamin* (2) über. Kalilauge verwandelt das rothe Dijodmethylamin zunächst in die gelbbraune Modification (3); bei mehrtägiger Einwirkung geht dieses in Lösung unter Bildung von Methylamin, Jodkalium und jods. Kalium, gemäfs der Gleichung: $3CH_3NJ_2 + 6KOH = 3CH_3NH_2 + 2KJO_3 + 4KJ$. Die Lösung regenerirt auf vorsichtigen Säurezusatz sofort Dijodmethylamin, welches dann durch überschüssige Salzsäure unter Bildung von Methylamin und Chlorjod gelöst wird. *Joddimethylamin*, $(CH_3)_2NJ$, entsteht analog der Dijodmonomethylverbindung nach der Gleichung: $(CH_3)_2NH . HCl + 2J + 2NaOH = (CH_3)_2NJ + NaCl + NaJ + 2H_2O$. Es ist ein schwefelgelber, schwach jodoformartig riechender Niederschlag, der in feuchtem Zustande bald dunkel wird, nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten sich bei Berührung mit einem heifsen Körper ohne Explosion zersetzt. Wird der Körper in Wasser suspendirt und mit Ammoniak versetzt, so geht er rasch in schwarzes *Sesquijodamin* (4) $NH_3 . NJ_3$ über. Kalilauge führt ihn zunächst ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine grüngelbe Substanz über, löst ihn innerhalb von 24 Stunden vollständig unter Bildung von Dimethylamin, Jodkalium und jods. Kalium, welche sich bei vorsichtigem Ansäuern der Lösung unter Erzeugung von Joddimethylamin wieder umsetzen.

(1) Vgl. Wurtz, JB. f. 1850, 444. — (2) Raschig, dieser JB. S. 429. — (3) JB. f. 1863, 405. — (4) Bunsen, JB. f. 1852, 352.

Dijodmethylamin und Joddimethylamin lösen sich leicht in Cyankaliumlösungen, wobei Jodcyan, Kaliumhydrat und Methyl- resp. Dimethylamin entstehen. Joddimethylamin löst sich etwas in Alkohol und Aether. — *Dijodäthylamin*, $C_2H_5NJ_2$, und *Joddiäthylamin*, $(C_2H_5)_2NJ$, welche genau wie die Methylderivate als ziegelrothe resp. orangegelbe Niederschläge gewonnen werden, zersetzen sich sehr rasch unter Bildung von Jodoform und schmierigen dunkelblauen Flüssigkeiten, die von Salzsäure nicht aufgenommen werden und beim Erhitzen Jod abgeben. Diese flüssigen Producte bilden sich auch schon bei der Darstellung der organischen Jodstickstoffe, wenn man zu wenig Jod anwendet. Auch die dunkelblaue Flüssigkeit, welche Wurtz (1) aus Aethylamin und Jodlösung erhielt und als *Dijodäthylamin* beschrieb, war nach Raschig ein derartiges Zersetzungsproduct.

S. Kolotow (2) untersuchte das Verhalten des *Oxymethylens* CH_2O (3) zu *Aminen*, und zwar zu *Mono-*, *Di-* und *Triäthylamin* sowie *Anilin*. Oxymethylen löste sich in kaltem Monoäthylamin (1 Mol.) unter bedeutender Selbsterwärmung auf. Er erwärmte noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade, trocknete die obere Flüssigkeitsschicht mit Aetzkali und destillirte fractionirt. Es resultirte dabei als farblose, bei 205 bis 208° (761,9 mm Barom., Thermometerskala ganz im Dampf) siedende, leicht bewegliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit von sehr unangenehmem Amingeruche das *Aethylmethylenamin* $C_2H_5NCH_2$, entstanden nach : $C_2H_5NH_2 + CH_2O = C_2H_5NCH_2 + H_2O$. Dasselbe löst sich in kaltem Wasser, scheidet sich bei unbedeutender Erwärmung wieder aus und wird leicht von Alkohol aufgenommen. Löst man eine kleine Menge der Base unter Abkühlung in wässeriger Salzsäure und läſst im Exsiccator verdunsten, so enthält der zurückbleibende Syrup salzs. Aethylamin $C_2H_5NH_2 . HCl$, dessen Base nach der Gleichung : $C_2H_5NCH_2 + H_2O = C_2H_5NH_2 + CH_2O$ gebildet worden war. Dieselbe Spaltung erfolgt durch kochendes Wasser. Bei 212° zeigte das Aethylmethylenamin

(1) JB. f. 1850, 448. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **30**, 282. — (3) JB. f. 1882, 734.

eine Dampfdichte, welche der einfachen Formel C_3H_7N entsprach. Beim Eingieſsen der Base in eine Lösung von Platinchlorid in alkoholischer Salzsäure resultirte ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der bei 70 bis 73° 15,06 Proc. an Gewicht verlor und dann das wasserfreie *Chloroplatinat* $(C_2H_5NCH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ vorstellte. Mit Jodmethyl reagirt die Base heftig, unter Bildung einer in Wasser und Alkohol löslichen Masse, die aus letzterem in federförmigen Krystallen sich ausscheidet ($C_2H_5NCH_2 . CH_3J$?). Wird Oxymethylen mit 2 Mol. Aethylamin in Reaction gebracht, so entsteht ebenfalls Aethylmethylenamin, nicht aber die Verbindung $(C_2H_5NH)_2CH_2$. — *Anilin* reagirt mit Oxymethylen, direct oder in heiſser alkoholischer Flüssigkeit, gemäſs der Gleichung : $C_6H_5NH_2 + CH_2O = C_6H_5NCH_2 + H_2O$, unter Erzeugung von *Phenylmethylenamin* $C_6H_5NCH_2$ [oder *Diphenyldimethylendiamin* $(C_6H_5NCH_2)_2$?]. Dieses krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkeligen, länglichen, seideglänzenden Täfelchen. Derselbe Körper entsteht auch bei Anwendung von überschüssigem (mehr als 1 Mol.) Anilin. Er löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Die Base schmilzt unter Zersetzung bei 137 bis 138°, der dadurch entstehende Körper bleibt selbst bei 200° fest. Die Lösungen des Phenylmethylenamins in starker Salzsäure, Essigsäure und Oxalsäure färben sich nach einiger Zeit roth. Läſst man die salzs. Lösung im Exsiccator verdunsten, so bleibt ein schwer löslicher, amorpher, rother Rückstand. Der Sauerstoff der Luft hat auf diesen Vorgang keinerlei Einfluſs. Die Umwandlung wird auch nicht durch reducirende Substanzen verhindert. Gieſst man eine frisch bereitete Lösung von Phenylmethylenamin in Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 zu einer solchen von Platinchlorid in derselben Säure, so scheidet sich das *Chloroplatinat* $(C_6H_5NCH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ als braungelber krystallinischer Niederschlag aus. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° spaltet das Phenylmethylenamin Anilin und Oxymethylen ab. Dasselbe ist identisch mit dem *Anhydroformaldehydanilin* (1). — Die Einwirkung des Oxymethylens auf *Diäthyl-*

(1) JB. f. 1884, 1025.

amin verläuft ebenso wie die auf Monoäthylamin und wurde auch die Isolirung des entstehenden Productes in der dort angegebenen Weise ausgeführt. Das so erhaltene *Tetraäthylmethylendiamin* $[(C_2H_5)_2N]_2CH_2$ ist eine farblose, leicht bewegliche, unangenehm aminartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 166—169° (760,7 mm Barom., Thermometer ganz im Dampf). Der Körper löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. Er reagirt alkalisch, in Säuren löst er sich unter partieller Spaltung in Diäthylamin und Oxymethylen. Die Bildung des Tetraäthylmethylendiamins erfolgt nach der Gleichung: $2(C_2H_5)_2NH + CH_2O = [(C_2H_5)_2N]_2CH_2 + H_2O$. Gießt man zu einer frisch bereiteten Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure alkoholische Platinchloridsolution oder zur Lösung des letzteren in alkoholischer Salzsäure die Base, so resultirt das *Chloroplatinat* $(C_2H_5)_4N_2CH_2 . 2HCl . PtCl_4$ als krystallinischer hellgelber Niederschlag. Wird die Base mit Wasser gekocht, so spaltet sie Oxymethylen ab. Mit *Methyljodid* erzeugt das Tetraäthylmethylendiamin feste Körner einer Verbindung beider Körper, die an der Luft bald braun wird und reichlich Oxymethylen ergiebt. — Triäthylamin reagirt mit Oxymethylen auch bei 100° nicht.

A. Ladenburg (1) hat Seine (2) Veröffentlichungen über die *Imine* fortgesetzt. — *Pentamethylendiamin*, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, erhielt Derselbe jetzt (2) zu 80 Proc. der theoretischen Ausbeute durch rasches Eintragen von Natrium in eine siedende absolut alkoholische Lösung von *Trimethylencyanür*. Durch Versetzen mit Wasser, Verjagen des Alkohols, Uebertreiben mit gespanntem Wasserdampf, schwaches Ansäuern des Destillates mit verdünnter Salzsäure und Verdampfen zur Trockne resultirt das *salzs. Pentamethylendiamin*, $C_5H_{10}(NH_2)_2 . 2HCl$, als fast farblose krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sich das Salz leicht löst, gereinigt werden kann. Die aus der concentrirten Lösung des Salzes unter Zusatz von Kalilauge und festem Kaliumhydrat mit viel Aether ausgezogene

(1) Ber. 1885, 2956. — (2) JB. f. 1883, 626.

freie Base wird aus dem, mit Aetzkali getrockneten, Extracte durch Verjagen des Lösungsmittels und fractionirte Destillation wasserfrei erhalten. Sie bildet eine farblose, syrupöse, ausgesprochen wie Piperidin und Sperma riechende, zwischen 175 bis 178° siedende, an der Luft rauchende, anscheinend begierig Kohlensäure und Wasser aufnehmende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9174 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Die Base wird leicht von Wasser und Alkohol, schwerer von Aether aufgenommen. Das schon früher (1) erwähnte *Platindoppelsalz*, $C_5H_{10}(NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, erscheint aus heißem Wasser in dicken orangegelben Prismen, die in der Hitze schwarz werden, ohne vorher zu schmelzen. Das durch mehrstündiges Erhitzen der Base mit überschüssigem Acetanhydrid auf 160 bis 170° entstehende *Diacetylpentamethylendiamin*, $C_5H_{10}(NHC_2H_3O)_2$, wird durch Umkrystallisiren der über 360° destillirenden Parthie des Rohproductes aus heißem Alkohol in kleinen, weißen, zu Warzen vereinten Nädelchen gewonnen. Bei obigem Verjagen des Alkohols aus dem Rohproducte der Einwirkung von Natrium auf die heiße alkoholische Trimethylencyanürlösung geht *Piperidin*, $C_5H_{11}N$ (2), mit über, welches somit hier auf völlig synthetischem Wege erhalten worden ist. Den Schmelzpunkt des *salzs. Piperidins*, $C_5H_{11}N . HCl$, fand Derselbe zu 235 bis 237°. Das aus Alkohol umkrystallisirte *Chloroplatinat*, $(C_5H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, schmolz nicht, wie Königs (3) angegeben hatte und wie Ladenburg selbst (4) für das aus Pyridin gewonnene Salz gefunden hatte, bei 193°, sondern bei 185° (5). Durch diese Synthese des *Piperidins* erhält dessen Formel NH=[–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–] eine neue Stütze. Diese Base ist demnach *Pentamethylenimin*.

A. Piutti (6) untersuchte die Einwirkung *secundärer Monoamine* auf *Phtalsäureanhydrid*. Bei Anwendung von je 2

(1) JB. f. 1883, 626. — (2) Ladenburg und Roth, JB. f. 1884, 1365. — (3) JB. f. 1881, 940 citirte Abhandlung S. 1856, (3). — (4) JB. f. 1884, 1365. — (5) Vgl. Ladenburg, dieser JB.: Alkaloïde. — (6) Ann. Chem. 227, 181.

Mol. *Monoäthylanilin*, *Diphenylamin*, *Piperidin* und *Coniin* auf 1 Mol. Phtalanhydrid entsteht zunächst eine *disubstituirte Phtalaminsäure*, $(CO_2H)C_6H_4CON(C_nH_m)(C_{n1}H_{m1})$, welche mit der noch unveränderten Base bei Einwirkung der Wärme unter Austritt eines Mol. Wasser ein vierfach substituirtes Phtaldiamid $C_6H_4-CO_2-C=[-N(C_nH_m)_2, \ -N(C_{n1}H_{m1})_2]$ giebt. — Löst man Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) in Aethylanilin (2 Mol.), zieht das ausfallende teigige Product mit Salzsäure und Aether aus, so hinterläfst letzterer beim Verdunsten fast reine *Aethylphenylphtalaminsäure*, $(C_6H_5, C_2H_5)NCOC_6H_4COOH$, als farbloses, erst nach längerer Zeit Krystalle absetzendes Oel. Die Säure löst sich sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufser Wasser. Concentrirte Salzsäure zerlegt sie in Phtalsäure und salzs. Aethylanilin. Die *Alkalisalze* sind in Wasser leicht löslich. Das *Kupfersalz* $[(C_6H_5, C_2H_5)NCOC_6H_4COO]_2Cu$, ist ein himmelblaues, in kaltem Wasser etwas lösliches Pulver, welches nach dem Schmelzen zu einer grünen Harzmasse erstarrt. Bei etwa 100° verliert das Salz Aethylanilin, in höherer Temperatur schmilzt es und ergiebt Aethylanilin und Phenylphtalimid. Das *Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol ebenfalls löslich. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum hinterbleibt es als glasähnliche oder weifsopake Substanz, die unter Abgabe von Aethylanilin leicht in phtals. Baryum übergeht. Das *Silbersalz* ist ein käsiger, am Lichte sehr schnell schwarz werdender Niederschlag. *Aethylphenylphtalamins. Aethylanilin*, $C_6H_4=[-CON(C_2H_5, C_6H_5), \ -COOHNH(C_2H_5, C_6H_5)]$, ist nicht krystallisirbar und resultirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure als harzige Masse, welche sehr leicht in Alkohol, schwerer in Wasser und Aether löslich ist. Bei 200° giebt das Salz 1 Mol. Wasser ab und geht in *Aethylanilphtaleïn* $C_6H_4-CO_2-C=[-N(C_2H_5, C_6H_5)]_2$ über. Dieses krystallisirt aus Aether in sehr schönen, prismatischen, glänzenden Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140,5 bis 141,5° schmelzen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, dagegen in warmem Alkohol, Aether und Ben-

zin. Wässerige Kalilauge nimmt es nicht auf, dagegen alkoholische und zwar ohne es selbst bei längerem Erhitzen zu zersetzen. Schmelzendes Kaliumhydrat zerlegt das Phtaleïn leicht und vollständig in Aethylanilin und Phtalsäure. — Werden *Diphenylamin* (1 Mol.) und Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) zusammengeschmolzen, sodann etwa 1 Stunde auf 250° gehalten, so erstarrt beim Erkalten das Ganze zu einer grünbraunen, aus diphenylphtalamins. Diphenylamin und unverändertem Phtalsäureanhydrid bestehenden Masse. Löst man in wenig Alkohol in der Wärme uud setzt wässeriges Ammoniak hinzu, so scheidet sich das Diphenylamin theils direct beim Erkalten, theils beim Verdunsten aus. Wird die Mutterlauge eingedampft, so fällt unter Ammoniakentbindung freie Diphenylphtalaminsäure, C_6H_4=[-CON$(C_6H_5)_2$, -COOH], in gelben Krusten aus, von welcher Säurezusatz den Rest niederschlägt. Die mit Wasser erwärmte und mit Aether behandelte Säure bildet nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol grofse weifse harte Warzen oder kleine glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, die sich nicht in Wasser, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol lösen. Das *Silbersalz*, $(C_6H_5)_2NCOC_6H_4CO_2Ag$, ist ein krystallinischer, in Wasser etwas löslicher, sehr lichtempfindlicher, das *Kupfersalz* ein himmelblauer, das *Bleisalz* ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* scheidet sich in sphärischen Warzen aus. *Diphenylphtalamins. Diphenylamin* entsteht durch Zusammenschmelzen von Diphenylamin mit Diphenylphtalaminsäure (1 Mol.) als feste, in Aether lösliche, aber daraus nicht krystallisirende Masse. Bei längerem Erhitzen auf 300° geht es unter Wasserabgabe in *Diphenylaminphtaleïn* (1), C_6H_4-CO_2-C=[-N$(C_6H_5)_2$]$_2$ über, welches auch direct durch mehrstündiges Kochen von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit Diphenylamin (2 Mol.) bis zum Aufhören der Wasserentbindung resultirt. Der in warmem Aether, Benzin und Alkohol lösliche Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, sternförmig gruppirten, weifsen,

(1) Lellmann, JB. f. 1882, 549 *(Phtalyldidiphenylamin)*.

bei 238 bis 238,5° schmelzenden Nadeln, aus Aether oder Benzin in starken Prismen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge ergiebt derselbe Diphenylamin und Phtalsäure. Concentrirte Salpetersäure erzeugt eine, aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende *Nitroverbindung*, die von Ammoniak oder Kali intensiv roth gefärbt wird. Die letzten alkoholischen Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des rohen Phtaleïns enthalten eine in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 256 bis 258° krystallisirende Substanz. Krystallisirt man das rohe Phtaleïn aus Aether um, so enthält die Mutterlauge eine Substanz, welche in saurer Lösung wie Resorcinphtaleïn, in alkalischer schön azurblau fluorescirt. Kocht man einige Zeit eine Lösung von *Diphenylphtalaminsäure* in einem geringen Ueberschufs an Aethylanilin, so scheidet sich unter Dunkelfärbung Diphenylamin aus und es entsteht *äthylphenylphtalamins. Diphenylamin*. Letzteres ergiebt bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur stark gefärbte Producte. — Läfst man je 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und *Piperidin* unter Abkühlen auf einander reagiren, so ergiebt sich *piperilenphtalamins. Piperidin*, $C_6H_4(CONC_5H_{10})(COOH.NHC_5H_{10})$, in weifsen, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslichen Krystallen. Zur Befreiung desselben von unverändertem Phtalsäureanhydrid wird das Salz in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, in der rückständigen wässerigen Lösung sodann die *Piperilenphtalaminsäure*, $(CO_2H)C_6H_4CONC_5H_{10}$, in Freiheit gesetzt und diese mit Aether aufgenommen. Die so resultirende Säure ist ein dickes, farbloses, etwas in Wasser, sehr leicht in Alkohol lösliches Oel. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich; Salzsäure spaltet sie bei weitergehender Einwirkung in salzs. Piperidin und Phtalsäure. Das *Kupfersalz*, $(C_5H_{10}NCOC_6H_4CO_2)_2Cu$, ist ein hellblauer Niederschlag. *Saures phtals. Piperidin*, $C_6H_4(COOH)COOHHNC_5H_{10}$, läfst beim Erhitzen 1 Mol. Wasser austreten und geht in die Piperilenphtalaminsäure über. Wird das Erhitzen über 200° fortgesetzt, so wird die letztere völlig zersetzt, es sublimirt viel Phtalsäureanhydrid und es entsteht *Piperilenaminphtaleïn*, $C_6H_4CO_2{-}C{=}[-N(C_5H_{10})]_2$. Zur Isolirung

des letzteren behandelt man das Reactionsproduct mit starker wässeriger Kalilauge, kühlt mit Eis, nimmt die ungelöste consistente Masse in Aether auf, wiederholt diese Behandlung und läfst den schliefslich resultirenden Aetherauszug verdunsten. Das so als fast farbloses Oel gewonnene Phtaleïn erstarrt sehr allmählich zu farblosen Nadeln, welche von den gewöhnlichen Lösungsmitteln und von kalter Kalilauge aufgenommen werden. Das von R. Schiff (1) durch Reaction von 2 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid in alkoholischer Lösung erhaltene Product, welches Dieser als *Phtalylpiperid* auffafste, ist nach Piutti in Wahrheit *piperilenphtalamins. Piperidin.* Das sehr lichtempfindliche *Silbersalz* $C_5H_{10}NCOC_6H_4COOAg$ der Piperilenphtalaminsäure krystallisirt aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in kleinen Warzen oder weifsen Krusten. Bei tropfenweisem Zusatze einer ätherischen Bromlösung zu einer solchen von Piperilenaminphtaleïn scheidet sich *Dibrompiperilenaminphtaleïn*, $C_8H_4O_2(NC_5H_{10})_2 . Br_2$, in glänzenden Prismen aus, welche bei der Behandlung mit Kalilauge sich als ein Bromadditionsproduct zu erkennen gaben. — Die Reaction von Phtalsäureanhydrid mit *Coniin* verläuft analog derjenigen mit Piperidin. Wendet man gleiche Moleküle der Agentien an, so entsteht *conilenphtalamins. Coniin*, $C_6H_4(CONC_8H_{16}, CO_2H . NHC_8H_{16})$, und ein Theil des Phtalsäureanhydrids bleibt unverändert. Jenes Salz resultirt auch durch Verdampfen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Coniin und 1 Mol. Phtalanhydrid. Aus seiner Lösung in verdünntem Alkohol fällt auf Salzsäurezusatz die *Conilenphtalaminsäure*, $(COOH)C_6H_4CONC_8H_{16}$, beim Abkühlen in farblosen, zu Warzen vereinten Nadeln vom Schmelzpunkt 155° aus, welche allmählich braun und undurchsichtig werden. Beim Umkrystallisiren aus heifsem wässerigen Alkohol geht die Säure partiell in saures phtals. Coniin über. Sie löst sich schwer in Aether und Wasser, leichter in Benzin, leicht in wässerigem Ammoniak. Das Blei- und Silbersalz sind weifse, in Wasser schwer oder nicht lösliche Niederschläge. Das *Kupfer-*

(1) JB. f. 1879, 787.

salz, $(C_8H_{16}NCOC_6H_4CO_2)_2Cu$, ist ein hellgrünes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Beim Erhitzen über 200° geht das *Coniinsalz* in *Conilenaminphtaleïn*, $C_6H_4-CO_2-C=[-NC_8H_{16}]_2$, über. Dieses behandelt man zunächst mit concentrirter Kalilauge, nimmt es sodann mit Aether auf, wäscht den Verdunstungsrückstand mit Salzsäure, löst abermals in Aether, neutralisirt den Auszug mit etwas Kalilauge und läfst denselben verdunsten. Das völlig trockne Phtaleïn ist eine amorphe, wenig fluorescirende Masse, in den gewöhnlichen Solventien leicht löslich. Es wird auch in der Kälte von wässeriger Kali- und Ammoniaklösung leicht aufgenommen und fällt dann beim Erwärmen wieder aus. Heifse concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dasselbe, schmelzendes Kaliumhydrat spaltet es in Coniin und Phtalsäure. Brom fällt aus ätherischer Lösung ein röthlich gefärbtes Additionsproduct *(Bromconilenaminphtaleïn)* aus, welches nicht krystallisirt und allmählich Brom verliert. — *o-Tolylphtalimid*, $C_6H_4=[-CO-N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[2]}, CO-]$, ergiebt sich durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *o-Toluidin* als weifse Warzen vom Schmelzpunkt 179° bildende, in Alkohol leichter als das Phenylphtalimid lösliche Substanz. Kalilauge spaltet es in o-Toluidin und Phtalsäure. — *Aethyl-o-toluidinphtaleïn*, $C_6H_4-CO_2-C=[-N(C_2H_5, C_7H_7)]_2$, ist nach Piutti eine amorphe feste, sehr leicht schmelzende, nicht in Salzsäure und starker Kalilauge, aber in Alkohol lösliche Verbindung.

E. Lellmann und E. Würthner (1) machten Mittheilungen über *Aethylen-* und *Trimethylendiamin*, sowie über einige Derivate derselben. Das erstere stellten Sie nach den Angaben von Hofmann (2) und Kraut (3) dar, ohne dasselbe aber wasserfrei zu machen und indem Sie nur die zwischen 105 und 120° übergehende Fraction weiter verarbeiteten. Zur Bereitung des *Trimethylendiamins*, $C_3H_6(NH_2)_2$ (4), erhitzt man 1 Mol.

(1) Ann. Chem. **228**, 225. — (2) JB. f. 1871, 699. — (3) JB. f. 1882, 476. — (4) JB. f. 1884, 606.

Trimethylenbromid mit 20 Mol. alkoholischen Ammoniaks etwa 10 Stunden in geschlossenem Gefäſse auf 100°, verdampft zur Trockne, versetzt das so resultirende rohe, leicht zerflieſsliche Bromhydrat mit der berechneten Menge festen Kali's und Natronkalk, unterwirft das Gemenge der Destillation und rectificirt das Destillat. Der von 105 bis 135° übergehende Theil enthielt etwa 30 Proc. Trimethylendiamin und wurde ohne Weiteres zur Darstellung der Derivate des letzteren verwendet. Die Flüssigkeit reagirte stark alkalisch und zeigte den Geruch der Aminbasen. Das *Chloroplatinat* $C_3H_6(NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ des Trimethylendiamins krystallisirt aus Wasser, worin es sich schwer löst, in schönen orangerothen Prismen. Die Darstellung des *Tetramethylendiamins* aus Cyanäthylen nach den Angaben von Fairley (1) gelang nicht. — Während nach Hofmann (2) das rhodanwasserstoffs. Aethylendiamin sich schon unterhalb seines Schmelzpunktes völlig in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium spaltet, zerlegt sich das *Sulfocyanat* des Trimethylendiamins, $C_3H_6(NH_2 . HSCN)_2$, beim einfachen Schmelzen nicht und in höherer Temperatur (140°) nur partiell in entsprechender Weise. Das Rhodanat ist ein weiſses, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches, bei 102° schmelzendes Pulver. Um den beim Erhitzen desselben in geringer Menge neben Rhodanammonium entstehenden *Trimethylenthioharnstoff*, C_3H_6=[-NH-, -NH-]=CS, zu isoliren, fällt man die Wasserlösung der Schmelze mit Quecksilberchlorid, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, zieht den Verdampfungsrückstand des Filtrates mit Chloroform aus und versetzt die Lösung mit Ligroïn. Die sich ausscheidenden feinen weiſsen Nädelchen bilden nach nochmaligem Umkrystallisiren den reinen Harnstoff. Dieser löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in warmer Natronlauge, kaum in Petroleumäther und schmilzt bei 198°. Wird Trimethylendiaminrhodanat über 150° erhitzt, so zersetzt es sich in tiefer eingreifender Weise. — Um *Diallyläthylendithioharnstoff*, $C_2H_4(NHCSNHC_3H_5)_2$, zu er-

(1) JB. f. 1864, 412. — (2) JB. f. 1872, 620.

halten, wurde das mit Alkohol verdünnte Aethylendiamin mit etwas überschüssigem *Allylsenföl* auf dem Wasserbade erwärmt, sofort verdampft, das rückständige Oel mit Wasser gekocht, sodann über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper besitzt einen widerlichen Geruch, erstarrt in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht und mischt sich mit Alkohol wie mit Chloroform in jedem Verhältnifs. Trägt man überschüssiges *Phenylsenföl* in die kalte alkoholische Aethylendiaminlösung ein, so erwärmt sich das Gemisch und scheidet nach wenigen Minuten den *Diphenyläthylendithioharnstoff*, $C_2H_4(NHCSNHC_6H_5)_2$, in weifsen Blättchen ab. Diese lösen sich nicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Eisessig. Der reine, aus Eisessig umkrystallisirte Thioharnstoff schmilzt bei 193° unter Zersetzung in Diphenylthioharnstoff und Thiocarbanilid. Behufs der Darstellung von *Diphenyltrimethylendithioharnstoff*, $C_3H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$, mufs mit berechneten, in Alkohol (15 ccm) gelösten Mengen Phenylsenföl (3,65 g) und Trimethylendiamin (1 g) in der Wärme gearbeitet werden. Die Ausscheidung des Körpers aus Alkohol erfolgt Anfangs langsam in weifsen Warzen, nach dem Zerdrücken einer der letzteren in Blättchen. Diese sintern bei 73° und schmelzen glatt bei 115° (unzersetzt). Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

F. Raschig (1) erhielt durch Zusatz von überschüssigem Brom zu *Dimethylamin*lösung einen gelben Niederschlag von der Formel $C_2H_{10}NBr_3O_2$, der sich bei etwa 60° unter Abgabe von Bromdämpfen zersetzt und schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark flüchtig ist. Salzsäure löst die Substanz leicht, bei wiederholtem Verdampfen der Lösung mit Salzsäure zur Trockne hinterbleibt nur salzs. Dimethylamin, wonach der Körper ein *Dimethylamintribromid* $(CH_3)_2NBr_3 . 2H_2O$ oder $(CH_3)_2H_2NBr_3(OH)_2$ ist. Die trockne Verbindung verwandelt sich in geschlossenen Gefäfsen von selbst in eine, freies Brom enthaltende braune Flüssigkeit. Alkalien und Säuren zersetzen sie sofort, Ammoniak unter Stickstoffentbindung. Auch unter

(1) Ber. 1885, 2249.

Wasser zersetzt sich der Körper nach einigen Tagen. Derselbe löst sich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser. Da erst nach Zusatz von 1 Atom Brom auf 1 Mol. Dimethylamin eine Fällung erfolgt und Salzsäure aus der Lösung Brom in Freiheit setzt, so entstehen nach Raschig bei der Bildung jenes Tribromids zunächst nach der Gleichung : $2(CH_3)_2NH + Br_2 + H_2O = (CH_3)_2NH(HOBr) + (CH_3)_2NH . HBr$ unterbromigs. und bromwasserstoffs. Dimethylamin, von denen das erstere bei weiterem Bromzusatze in das Tribromid übergeht.

A. Müller (1) hat den Einfluſs einiger Kalium- und Natriumsalze auf äquivalente Mengen von *Tetramethylammoniumsalzen* in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur untersucht. Dabei wurde das Gemisch nach einiger Zeit in ein derartig bemessenes Volumen absoluten Alkohols gegossen, daſs der Alkoholgehalt 94 bis 95 Proc. betrug, nach mehrstündigem Stehen filtrirt, der Niederschlag gewaschen, gewogen und analysirt sowie für die Löslichkeit desselben in dem 95procentigen Alkohol eine Correctur angebracht. Ferner wurde auch eine Reihe umgekehrter Reactionen ausgeführt, indem man äquivalente Mengen der bei der directen Umsetzung entstehenden Producte auf einander einwirken lieſs. Es wurden in Betracht gezogen einerseits *Tetramethylammoniumhydrat*, *Tetramethylammoniummono-* und *-dicarbonat*, andererseits *Chlorkalium*, *Chlornatrium*, *schwefels. Kalium* und *schwefels. Natrium*. Die alkoholischen Niederschläge erwiesen sich in allen Fällen frei von Tetramethylammonium. Die Umsetzungen waren in der Regel nicht vollständig frei, anscheinend in Folge stattfindender Rückbildung der ursprünglichen Salze. Auf Grund Seiner Untersuchungen stellt Müller für die hier in Betracht kommenden Basen folgende Reihe, nach abnehmender basischer Kraft geordnet, auf : Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Tetramethylammoniumhydrat.

E. Duvillier und H. Malbot (2) beobachteten erst nach 6wöchentlicher Behandlung von *Salpetersäure-Methyläther* mit

(1) Bull. soc. chim. [2] **44**, 191. — (2) Compt. rend. **100**, 177.

1 Mol. Ammoniak in concentrirter wässeriger Lösung (1) das völlige Verschwinden des ersteren. Die nach Ueberdestilliren der flüchtigen Amine in Gegenwart von Alkali restirende Flüssigkeit wurde genau mit Salpetersäure neutralisirt, nach dem Auskrystallisiren der Hauptmenge des Salpeters noch eine andere kleine Menge desselben durch Alkohol gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol erschöpft. Die Lösung schied *salpeters. Tetramethylammonium* in reichlicher Menge aus. Neben dem *Tetramethylammoniumoxyde*, dessen Menge etwa ein Drittel des Gesammtgemisches der methylirten Basen betrug, hatten sich Mono-, Di- und Trimethylamin gebildet. Dieselben Producte entstehen auch bei 100° in geschlossenen Röhren.

P. Griefs und G. Harrow (2) haben *Cholin (Sinkalin, Neurin* oder *Amanitin)*, $(OH)N\equiv[(CH_3)_3, C_2H_4(OH)]$, auch im *Hopfen* vorgefunden. Zu seiner Abscheidung wurde ein stark concentrirter wässeriger Hopfenauszug mit etwas Salzsäure und einer hinreichenden Menge einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt. Das sich ausscheidende schwarzbraune, bisweilen schöne Nädelchen bildende *Perjodid* des Cholins verwandelt sich beim Kochen mit Wasser unter Jodabgabe und Ausscheidung von Harz in das in Wasser sehr leicht lösliche jodwasserstoffs. Cholin, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd die freie Base ergiebt. Zur völligen Reinigung führt man dieselbe in ihr *Golddoppelsalz* über und scheidet sie daraus wieder ab. Dieses Chloraurat, $AuCl_3 . NCl[(CH_3)_3, C_2H_4(OH)]$, fällt auf Zusatz von Goldchlorid zu einer ziemlich starken Cholinlösung als hellgelber Niederschlag aus, den Wasser und Alkohol in der Siedehitze ziemlich leicht lösen und in Nädelchen oder schiefen, goldgelben Prismen auskrystallisiren lassen. Das Cholin geht bei dem Brauprocesse in das *Bier* über.

O. Antrick (3) berichtete über Verbindungen des *Diacetonamins* mit *Aldehyden*, von welchen seither nur das *Vinyl-* (4)

(1) Vgl. Carey-Lea, JB. f. 1862, 327. — (2) Ber. 1885, 717. — (3) Ann. Chem. 227, 365. — (3) JB. f. 1877, 441; f. 1878, 445; f. 1884, 612.

und *Benzaldiacetonamin* (1) bekannt waren. Es wurden der *Valeraldehyd*, das *Oenanthol*, der *Zimmt-*, *Anis-*, *p-Oxybenzaldehyd* und die drei isomeren *Mononitrobenzaldehyde* in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die Art der Darstellung war im Allgemeinen bei allen Aldehyden die gleiche. Das Verhalten der neuen Basen entspricht völlig dem des Vinyl- und Benzaldiacetonamins. Zur Darstellung des *Valerdiacetonamins*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NH$, kocht man eine Lösung von 1 Thl. Diacetonaminoxalat in 3 Thln. siedendem Alkohol längere Zeit mit 1 Thl. Valeraldehyd (Siedep. 92°) und krystallisirt das in der Hitze abfiltrirte neutrale *oxals. Valerdiacetonamin*, $(C_{11}H_{21}NO)_2 . C_2H_2O_4$, aus heifsem verdünntem Alkohol um. Die sich ergebenden feinen, sternförmig gruppirten Nadeln schmelzen bei 190° unter Zersetzung und lösen sich fast nicht in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in der Hitze in Alkohol, leichter in Wasser. Löst man das Salz in stark verdünnter Salzsäure, übersättigt mit Kalilauge und zieht mit Aether aus, so hinterläfst dieser beim Verdunsten das freie Valerdiacetonamin als zähes, bei 0° zu einer weichen Krystallmasse erstarrendes Oel, welches durch wiederholtes Krystallisiren aus absolutem Aether derbe, sternförmig gruppirte, bei 21 bis 22° schmelzende Nadeln liefert. Der Körper ist in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn leicht, in Wasser kaum löslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Das Chloroplatinat krystallisirt leicht, das Brom- und *Jodhydrat* schwerer, während das *Chlorhydrat* und das *Sulfat* sehr leicht löslich sind. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{21}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt rothgelbe, derbe, bei 205° schmelzende Prismen vor und kann aus ganz schwacher Salzsäure umkrystallisirt werden. Es wird ziemlich leicht von heifsem, schwerer von kaltem Wasser aufgenommen und löst sich auch in Alkohol. Auf Zusatz von starker Bromwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base fällt das *Bromhydrat* sofort krystallinisch aus. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Wasser, schmilzt bei

(1) JB. f. 1878, 446; f. 1883, 650; f. 1884, 613.

216⁰. Durch Reduction des Valerdiacetonaminchlorhydrats in gut gekühlter und stets schwach sauer gehaltener wässeriger Lösung mit Natriumamalgam, Extrahiren nach dem Alkalischmachen mit Aether resultirte ein farbloses, dickflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, welches Antrick für *Valerdiacetonalkamin* ansieht. Eine daraus durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Base hält Derselbe für *Valerdiacetonin*. — Das neutrale *Oxalat* des Oenathdiacetonamins, $(C_{13}H_{25}NO)_2 . C_2H_2O_4$, löst sich ziemlich schwer in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Wasser und krystallisirt in feinen verfilzten, bei etwa 150⁰ sich zersetzenden Nadeln. Das freie *Oenanthdiacetonamin*, $C_6H_{13}-CH-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NH$, krystallisirt aus absolutem Aether in feinen, zu Büscheln gruppirten, bei 29,5⁰ schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroïn und Benzol, kaum in Wasser lösen. Die *Salze* sind aufser dem Oxalate leicht löslich. — *Cinnamdiacetonamin*, $C_6H_5CH=CH-CH-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NH$, bildet sich schwieriger als die beiden vorigen Verbindungen. Zu seiner Darstellung kocht man eine Lösung von 6 Thln. oxals. Diacetonamin und 5 Thln. Zimmtaldehyd in 25 Thln. Alkohol 15 Stunden lang. Das *neutrale Oxalat* ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Die freie Base krystallisirt bei langsamem Verdunsten ihrer verdünnt-alkoholischen Lösung in kleinen, gelben, $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthaltenden und bei 49⁰ schmelzenden Nadeln. Das Wasser entweicht im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig. Aether, Ligroïn, Alkohol, Chloroform und Benzol nehmen die Base leicht auf, Wasser löst sie schwer. Die *Salze*, aufser dem Oxalate, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Chloroplatinat* krystallisirt aus wenig Alkohol in Prismen. — *p-Oxybenzaldiacetonamin*, $(OH)C_6H_4 CH-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NH$, stellte Antrick durch 12-stündiges Kochen von 5 Thln. Diacetonaminoxalat und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd mit 20 Thln. Alkohol dar. Das sich ausscheidende saure *Oxalat*, $C_{12}H_{17}NO_2 . C_2H_2O_4$, krystallisirt aus

heiſsem Wasser in säulenförmigen, schwer in Alkohol und kaltem, leichter in heiſsem Wasser löslichen, bei 193° unter Zersetzung schmelzenden Prismen. — *Anisdiacetonamin*, $(CH_3O)C_6H_4$ $CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}NH$, wird in Form seines *neutralen Oxalates* durch 20stündiges Erhitzen von 3,5 Thln. oxals. Diacetonamin mit der gleichen Menge Anisaldehyd und 15 Thln. Alkohol erhalten. Das aus heiſsem Wasser umkrystallisirte Salz bildet bei 210° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, welche sehr schwer von kaltem Wasser und Alkohol, leichter von heiſsem Wasser, leicht von verdünnter Salzsäure aufgenommen werden. Das in Wasser schwer lösliche *Chloroplatinat* krystallisirt gut. Die freie Base ist ein nicht krystallisirendes Oel, schwer in Wasser, leicht in Aether, Ligroïn, Alkohol und Benzol löslich. — *o-Mononitrobenzaldiacetonamin*, $(NO_2)C_6H_4{-}$ $CH{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}NH$, wird durch 5stündiges Kochen von 1 Thl. Diacetonaminoxalat mit 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd und 5 Thln. Alkohol dargestellt. Das zunächst erhaltene *neutrale Oxalat* bildet kleine, schwer in heiſsem Wasser, fast nicht in Alkohol lösliche Kryställchen, welche sich bei etwa 190° zersetzen. Die freie Base ist ein dickflüssiges, gelbes, leicht in Alkohol und Chloroform, kaum in Wasser lösliches Oel. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl$, bildet in Wasser lösliche säulenförmige Prismen und zersetzt sich bei 200°. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt feine gelbrothe, schwer in kaltem, leicht in heiſsem Wasser lösliche, unter Zersetzung bei 193° schmelzende Krystalle vor, welche aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden können. Bei Reduction der Base mit Zink und Säuren oder mit Zinnchlorür zerfällt ihr Molekül. — *m-Mononitrobenzaldiacetonamin*, analog wie die vorige Verbindung bereitet, ist ein dickflüssiges, alkalisch reagirendes, in Aether und Alkohol in jedem Verhältniſs, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Wasser kaum lösliches Oel. Sein *Oxalat* ist schwer in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heiſsem Wasser löslich und erscheint aus letzterem in kleinen, bei etwa 200° sich zersetzenden Blättchen. Das

Chlorhydrat, $C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl$, ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 208°. Das aus stark verdünnter Salzsäure in feinen spitzen Nadeln sich ausscheidende *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Das *Sulfat* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in spitzen, bei 196° schmelzenden Nadeln. *m-Monoamidobenzaldiacetonamin*, $(NH_2)C_6H_4-CH-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NH$, läfst sich durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure darstellen. Es ist ein gelbes, dickflüssiges, in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Ligroïn und kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser lösliches Oel. Sein *saures Oxalat*, $C_{13}H_{18}N_2O . C_2H_2O_4$, fällt beim Zusammengiefsen der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen der Base und von Oxalsäure sofort in kleinen, sehr leicht in Wasser löslichen, bei 113° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen aus. — *p-Mononitrobenzaldiacetonamin*, $(NO_2)C_6H_4-CH-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-NH$, erscheint aus ätherischer Lösung bei langsamem Verdunsten in prachtvollen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 142,5°, welche sich leicht auch in Alkohol, Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroïn lösen. Das *Oxalat* löst sich fast nicht in Alkohol, schwer in heifsem Wasser. Das leicht in heifsem Wasser, schwer in Alkohol lösliche *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl . H_2O$, erscheint aus ersterem in spitzen Nadeln. Es bräunt sich bei 200° und schmilzt bei etwa 206° unter Verkohlung. Sein *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in flachen, bei 218° unter Zersetzung schmelzenden Prismen. Durch Reduction der Nitroverbindung ergiebt sich das ölige *p-Monoamidobenzaldiacetonamin*, $C_{13}H_{18}N_2O$, welches in jedem Verhältnisse von Aether, Alkohol und Chloroform, leicht von Benzol und heifsem Wasser aufgenommen wird. Sein *saures Oxalat*, $C_{13}H_{18}N_2O . C_2H_2O_4$, wird wie bei der entsprechenden m-Base erhalten. Es ist leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Das *Chlorhydrat*

und das *Chloroplatinat* lösen sich leicht in Wasser. — Bleibt *Diacetonamin* einige Zeit mit festem Aetzkali in Contact, so erstarrt es zu einem Krystallkuchen, welcher beim Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether weiſse, bei 83° schmelzende harte Prismen von *Diacetonaminanhydrid*, $C_{12}H_{24}N_2O$, liefert. Dieses löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Sein *Chloroplatinat* erscheint aus alkoholischer Lösung auf Aetherzusatz in kleinen prismatischen Krystallen. Wird die stark alkalisch reagirende wässerige Lösung des Anhydrids gekocht, so zersetzt sich das letztere in Ammoniak, ein indifferentes Oel von den Eigenschaften des Mesityloxyds und Diacetonamin, erstere beiden vermuthlich aus der Zersetzung des zunächst gebildeten Diacetonamins hervorgehend (1). Antrick legt dem Diacetonaminanhydrid die folgende Constitutionsformel bei : $(CH_3)_2C(-CH_2-CO-CH_3)-N=(CH_3)C-CH_2-C(CH_3)_2NH_2$.

G. Williams (2) constatirte beim Hindurchleiten von rohem *Steinkohlenleuchtgas* durch erhitzten *Zinkstaub* die Bildung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, *Trimethylamin* und *Pyrrol*. Der Zinkstaub war zuvor durch Ueberleiten von Leuchtgas in der Kälte activ gemacht worden. Die Menge des auftretenden Trimethylamins und Pyrrols war gering. Gereinigtes Leuchtgas ergab bei gleicher Behandlung die Basen in viel geringerer Menge. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelter, sodann gewaschener und getrockneter Zinkstaub diente obigem Zwecke nicht mehr.

M. Dennstedt und J. Zimmermann (3) konnten durch Reaction von Methylenjodid auf *Pyrrolnatrium* direct zum *Pyridin* gelangen, während Ciamician und Dennstedt (4) der gleiche Versuch unter Anwendung von Methylenchlorid und Pyrrolkalium nicht gelungen war. Eine möglichst concentrirte Lösung von Natrium in Methylalkohol wurde mit, dem Natrium gleich

(1) Vgl. Heintz, JB. f. 1874, 527. — (2) Chem. News **51**, 15; Phil. Mag. [5] **19**, 232 (Ausz.). — (3) Ber. 1885, 3316. — (4) Vgl. JB. f. 1881, 422.

molekularen Mengen, Pyrrol und Methylenjodid 5 Stunden auf über 200° erhitzt. Die Menge des entstandenen Pyridins war aufserordentlich gering. Dieser Uebergang des Pyrrols in Pyridin spricht für die Formel NH=[-CH=CH-CH=CH-] des ersteren. — Durch Reaction von *Aldehyden* auf Pyrrol entstehen nicht Pyridin-, sondern unter Wasserabspaltung Pyrrolderivate. Aehnlich wirken auch *Ketone* ein.

Die von G. La Valle (1) ausgeführte krystallographische Untersuchung des *Pyrrolinplatinchlorids* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

G. Ciamician und P. Silber (3) haben die Einwirkung von unterbromigs. und unterchlorigs. Alkalien auf *Pyrrol* weiter (4) studirt, sowie ferner diejenige von Jod in Gegenwart ätzender Alkalien. Eine schon früher unter Anwendung von unterchlorigs. Natrium neben *Tetrachlorpyrrol*, Dichlormaleïnsäure u. s. w. in geringer Menge erhaltene flüssige, chlorhaltige, organische Säure erwies sich als Dichloressigsäure. Enthält die Hypochloritlösung nur 15 g wirksames Chlor im Liter auf 10 g Pyrrol, so entsteht *Dichlormaleïnsäure* und keine *Dichloressigsäure*, sind dagegen 45 g actives Chlor auf $^1/_2$ Liter und 10 g Pyrrol zugegen, so wird Dichloressigsäure gebildet, aber keine Dichlormaleïnsäure und kaum etwas Tetrachlorpyrrol. — *Pseudoacetylpyrrol (Pyrrylmethylketon)* (5) ergiebt bei der Behandlung mit einer mäfsig starken Lösung von unterchlorigs. Natrium Ammoniak, Chloroform, Essigsäure und Dichlormaleïnsäure. — Dafs bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Pyrrol thatsächlich *Dibrommaleïnsäure* entsteht, haben Dieselben jetzt definitiv durch Darstellung und Analyse des in feinen weifsen Nädelchen krystallisirenden, beim Erhitzen stark verpuffenden *Silbersalzes* der erhaltenen Verbindung dargethan. — Leitet man Bromdämpfe in eine Lösung von Pseudoacetylpyrrol (2 g) in Wasser (250 ccm) ein, so scheidet sich *Tribrompseudoacetylpyrrol (Tribrompyrrylmethylketon)*, $C_6H_4OBr_3N$, in Krystallen

(1) JB. f. 1883, 658. — (2) Zeitschr. Kryst. **11**, 163. — (3) Ber. 1885, 1763. — (4) JB. f. 1884, 625. — (5) JB. f. 1883, 653.

aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt dasselbe bei 179°. Es löst sich leicht in Aether, weniger leicht in heifsem Alkohol, heifser Essigsäure und wässerigen Alkalien, fast nicht in Wasser. Bei kurzem Erhitzen in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom entsteht das von Ciamician und Dennstedt (1) bei der erschöpfenden Bromirung des *Pseudoacetylpyrrols* erhaltene *Pentabromderivat*, $C_6H_2Br_5NO$. — Versetzt man eine Lösung von Pyrrol (2 g) in schwach kalihaltigem Wasser (300 ccm) allmählich mit einer Lösung von Jod (30 g) in Jodkaliumsolution, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, dessen heifse alkoholische Lösung nach dem Kochen mit Thierkohle auf Wasserzusatz *Tetrajodpyrrol* (2) abscheidet. Beziehentlich der früher angegebenen Eigenschaften dieses Körpers ist zu bemerken, dafs derselbe in kaltem Alkohol nicht kaum, sondern nur schwer löslich ist. Aether, Eisessig und heifser Alkohol lösen das Tetrajodpyrrol, ebenso, aber schwerer, heifses Benzol und Toluol, nicht aber Wasser und Ligroïn. Warme Schwefelsäure verändert es unter Jodabscheidung.

G. Ciamician und P. Magnaghi (3) erhielten durch Einwirkung von *Chlorkohlenoxyd* auf *Pyrrolkalium Carbonylpyrrol*, $CO(NC_4H_4)_2$, und *Dipyrrylketon*, $CO(C_4H_3NH)_2$, ersteres als Hauptproduct. Das Phosgen (10 g) war dabei in Benzol (50 g) gelöst, das Pyrrolkalium (20 g) in absolutem Aether (250 ccm) vertheilt worden. Nachdem die Reaction durch Erwärmen eingeleitet worden war, wurde von aufsen gekühlt, später noch eine Stunde erhitzt. Der flüssige Theil des Reactionsproductes hinterläfst nach dem Abdestilliren ein dickes dunkles Oel, welches mit Wasserdämpfen zuerst ein Oel, sodann das feste Carbonylpyrrol *(Ditetrolharnstoff)* übergehen läfst. Dieses wird mit Aether aufgenommen, bei dessen Verdunstung es als strahlig-krystallinische Masse hinterbleibt. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bildet es weifse, bei 62 bis 63° schmelzende Krystalle vom Siedepunkt 238° (unzersetzt). Es

(1) JB. f. 1883, 657. — (2) JB. f. 1882, 485. — (3) Ber. 1885, 414; Gazz. chim. ital. **15**, 282.

wird leicht von Alkohol und Aether, schwerer von Petroleumäther, nicht von Wasser gelöst. Salpeters. Silber erzeugt in einer Alkohollösung des Körpers eine schmutzigweiſse, sich auf Ammoniakzusatz vermehrende, aber im Ueberschusse dieses Reagens lösliche Fällung, die sich nach kurzer Zeit unter Bildung eines Silberspiegels schwärzt. Wässerige Salzsäure löst das Carbonylpyrrol erst in der Hitze unter Bildung einer rothbraunen Lösung. Kochende Kalilauge zerlegt es leicht in Pyrrol und Kohlensäure. Nach G. La Valle sind die Krystalle des Carbonylpyrrols monoklin : a : b : c = 1,168836 : 1 : 0,718899, β = 87°10′. Von Formen wurden beobachtet : (110), (100), (001), (011), (111), ($\bar{1}$11) und ($\bar{2}$01), sowie die Winkel (100) (001) = 87°10′, (110) (010) = 40°35′ und (111) (110) = 45°38′. Nach Demselben ist die Krystallform des *Monotetrolharnstoffs (Pyrrolcarbamids)* (1) eine sehr ähnliche. Das System ist ebenfalls das monokline, das Axenverhältniſs a : b : c = 1,25152 : 1 : 0,792196, β = 89°33′. Die beobachteten Formen sind (100), (001), (110), (121) und ($\bar{1}$21), die Fundamentalwinkel 89°33′, 71°07′ und 59°30′. Bei der Darstellung des, durch Behandlung mit Ammoniak den Monotetrolharnstoff liefernden, *Tetrolurethans* empfiehlt es sich, in stärkerer Verdünnung als früher angegeben wurde zu arbeiten, nämlich auf 25 g Pyrrolkalium 100 ccm wasserfreien Aether zu nehmen. Der Schmelzpunkt des Monotetrolharnstoffs liegt nicht bei 167, sondern bei 165 bis 166°. — Das bei der obigen Destillation mit Wasserdampf vor dem Carbonylpyrrol übergehende Oel enthält Benzol, Phosgen, Pyrrol und Carbonylpyrrol. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil besteht aus einer gelbbraunen Flüssigkeit und einem Harze, von welchen die erstere das *Dipyrrylketon (Pyrron, Pseudocarbonylpyrrol)* enthält. Man filtrirt zu seiner Darstellung die siedende Lösung ab, wäscht das Harz mit kochendem Wasser nach und nimmt aus dem erkalteten Filtrate den Körper mit Aether auf. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und siedendem Benzol concentrisch gruppirte, farblose Nadeln vom Schmelz-

(1) JB. f. 1882, 484.

punkt 160°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, fast nicht in Petroleumäther und Wasser. Salzsäure und Kaliumhydrat lösen ihn, aber verändern ihn selbst in der Siedehitze nicht. Eine alkoholische, mit wässerigem Silbernitrat versetzte Lösung des Körpers läfst auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak die *Silberverbindung* $CO(C_4H_3NAg)_2$ als gelben Niederschlag ausfallen.

G. Ciamician und P. Magnaghi (1) fanden, dafs *Acetylpyrrol* sich beim Erhitzen in Röhren auf 250 bis 280° in *Pyrrylmethylketon (Pseudoacetylpyrrol)* (2) verwandelt. Wurde jener Körper mit Benzoësäureanhydrid auf 280 bis 300° erhitzt, so entstand nur wenig Pyrrylmethylketon, bei mehr als 320° resultirten unter fast völliger Verkohlung Spuren von Benzamid. — *Carbonylpyrrol* (3) ergiebt bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 250° in geschlossenem Rohre zwei isomere Verbindungen, nämlich *Dipyrrylketon* (3) *(Pyrron)* und *Pyrroylpyrrol* (4), $C_4H_4N-CO-C_4H_3NH$. Nachdem man unverändertes Carbonylpyrrol durch Wasserdampf übergetrieben hat, wird die Flüssigkeit noch heifs filtrirt, der Rückstand mit heifsem Wasser ausgezogen, das erkaltete Filtrat mit Aether behandelt, dessen Verdunstungsrückstand aus verdünntem Alkohol und heifsem Benzol umkrystallisirt. Das sich so ergebende Dipyrrylketon krystallisirt nach G. La Valle trimetrisch. Die Constanten sind a : b : c = 2,53109 : 1 : 2,90144, die Formen (110), (101) und (102), die Winkel 82°12′ und 43°07′. Der Körper ähnelt krystallographisch in vieler Hinsicht dem Pyrrylmethylketon, dagegen nicht dem Carbonylpyrrol. Die Benzolmutterlaugen vom Dipyrrylketon enthalten das Pyrroylpyrrol, welches nach Verjagen des Benzols aus Petroleumäther umkrystallisirt wird. Die sich ergebenden weifsen seideglänzenden Blättchen schmelzen bei 62 bis 63°, also bei derselben Temperatur wie das, die gleiche Zusammensetzung zeigende Carbonylpyrrol, von welchem es sich aber aufser durch das Aussehen auch sonst in vielfacher

(1) Ber. 1885, 1828; Gazz. chim. ital. **15**, 256. — (2) JB. f. 1883, 653. — (3) Dieser JB. S. 795. — (4) Ueber die Nomenclatur vgl. JB. f. 1884, 614.

Weise unterscheidet. Das Pyrroylpyrrol ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Mit Silbernitrat und Ammoniak ergiebt es einen gelben Niederschlag, der wahrscheinlich die *Silberverbindung* $C_4H_4N-CO-C_4H_3NAg$ vorstellt. Siedende Kalilauge spaltet das Pyrroylpyrrol in Pyrrol und *α-Carbopyrrolsäure* (1).

Nach G. Ciamician und P. Silber (2) reinigt man das rohe *Acetylpyrrol* durch wiederholte Destillationen mit Wasserdampf. Das beigemengte Pyrrylmethylketon ist weniger flüchtig mit solchem und löst sich unterschiedlich vom Acetylpyrrol leicht in heifsem Wasser. Das so sich ergebende *Acetylpyrrol* siedet nach dem Fractioniren bei 181 bis 182° (Thermometer ganz in Dampf). Bei mehrstündigem Erhitzen mit 5 Thln. Acetanhydrid auf 290 bis 300° ergab dasselbe *Pyrrylendimethyl(di)keton* (3) *(Dipseudoacetylpyrrol)* $C_4H_2NH(COCH_3)_2$, vom Schmelzpunkt 161 bis 162°.

G. Ciamician und M. Dennstedt (4) haben Ihre (5) im vorigen Jahre gemachten, einzelnen Mittheilungen über die Einwirkung *organischer Säureanhydride* auf *Pyrrol* zusammengefafst und ergänzt. Die durch Reaction von *Pseudoacetylpyrrol* und salzs. Hydroxylamin erhaltene Substanz (6) vom Schmelzpunkt 146 bis 147° hat die Formel $C_6H_5N_2H=[-C_4H_3NH, -CH_3]$.

G. Ciamician und P. Silber (7) gelangten durch Erhitzen von *Pyrrol* mit Essigsäureanhydrid (10 Thln.) in geschlossenem Rohr auf 240 bis 260° zum *Dipseudoacetylpyrrol (Pyrrylendimetyldiketon)* (8). Behandelt man dieses mit einem Ueberschufs an rauchender Salpetersäure, so entsteht *Mononitropyrrylendimethyldiketon*, $[C_4H(NO_2)NH](COCH_3)_2$, welches aus der verdünnten Flüssigkeit durch Aether aufgenommen werden kann. Der Schmelzpunkt ist 149°. Bei der Oxydation des Dipseudoacetylpyrrols mit übermangans. Kalium in alkalischer Flüssigkeit entsteht ein Körper, welcher nach Denselben die Formel $(C_4H_2NH)(COOH)_2$ oder $(C_4H_2NH)(COCOOH)_2$ haben dürfte.

(1) JB. f. 1884, 620. — (2) Ber. 1885, 881; Gazz. chim. ital. **15**, 193. — (3) JB. f. 1884, 616. — (4) Gazz. chim. ital. **15**, 9. — (5) JB. f. 1884, 614 f., 623, 624. — (6) JB. f. 1884, 614. — (7) Gazz. chim. ital. **15**, 248. — (8) JB. f. 1884, 616.

G. Ciamician und P. Magnaghi (1) berichteten über die vom *Pyrrol* abstammenden Basen. Jenes giebt bei der Reduction mit Zink und Essigsäure bekanntlich *Pyrrolin* (2) und das *Methylpyrrol Methylpyrrolin* (3). Beide Reductionsproducte liefern bei der Erhitzung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 240 bis 250° in geschlossenen Röhren wasserstoffreichere Verbindungen. Die dabei neben Ammoniak und etwas Butylamin aus Pyrrolin als Hauptproduct entstehende secundäre Base C_4H_8NH ist eine farblose, bei 82 bis 83° siedende, stark alkalische Flüssigkeit von stechendem, piperidinartigem Geruch. Sie ist *Dihydropyrrolin* oder *Tetrahydropyrrol* und erhält auch den Namen *Pyrrolidin*. Ihr *Platinsalz* ist amorph, sehr leicht löslich. Das *Golddoppelsalz* krystallisirt in gelben, kammartig gruppirten Nadeln. Mit Jodmethyl ergiebt die Base *Monomethylpyrrolidinjodhydrat* $C_4H_8NCH_3 . HJ$, dessen Base bei weiterer Behandlung mit Jodmethyl in *Dimethylpyrrolidylammoniumjodid*, $C_4H_8NCH_3 . CH_3J$, übergeht. Dieses ist eine zerfliefsliche, weifse, in Wasser und absolutem Alkohol leicht lösliche, aus letzterem in grofsen farblosen Prismen krystallisirende Masse. Es resultirt auch aus dem, aus Methylpyrrolin durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor (siehe oben) neben etwas Butylamin als Hauptproduct entstehenden *Methylpyrrolidin*. Das letztere, $C_4H_8N(CH_3)$, ist eine farblose, bei 81 bis 83° siedende Flüssigkeit. Sein *Chloroplatinat* ist in Wasser sehr leicht löslich. Das *Golddoppelsalz* bildet gelbe, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Blättchen. Das Dimethylpyrrolidylammoniumjodid ergiebt bei der Zersetzung mit Silberoxyd das Hydrat, welches beim Erhitzen in Methylpyrrolidin und Methylalkohol zerfällt, bei der Destillation mit Aetzkali *Dimethylpyrrolidin*, $C_4H_7N(CH_3)_2$. Dieses siedet bei 89 bis 92° und bildet ein leicht zersetzliches, gelbes, öliges *Golddoppelsalz*. Die Base ist eine tertiäre und vereinigt sich mit Jodmethyl zu *Trimethylpyrrolidylammoniumjodid*, $C_4H_7N(CH_3)_2 . CH_3J$, einer weifsen,

(1) Ber. 1885, 2079; Gazz. chim. ital. **15**, 250. — (2) JB. f. 1883, 627. — (3) Dieser JB. S. 802.

aus siedendem absolutem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirenden Salzmasse. Bei der Destillation des Körpers mit Aetzkali entstehen Trimethylamin und ein *Butin (Pyrrolylen)*, C_4H_6, welches beim Einleiten in Brom neben einer flüssigen Verbindung ein festes, aus siedendem Alkohol in farblosen, bei 117 bis 118° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Tetrabromid* $C_4H_6Br_4$ bildet. Dieselben halten das Pyrrolylen für identisch mit dem von Henninger (1) aus Erythrit erhaltenen Butin (Schmelzpunkt des Tetrabromids 116°), CH_2=CH–CH=CH_2. Wegen seiner großen Analogie mit dem Piperidin sehen Dieselben das Pyrrolidin als das (im Kern) niedrigere Homologe von jenem an und geben ihm dem entsprechend die Constitutionsformel –CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2– (Piperidin = –CH_2–CH_2–CH_2–NH–CH_2–CH_2–). Da eine ähnliche Ueberstimmung in den Eigenschaften zwischen *Hydromethylpyridin* (2) und *Methylpyrrol* besteht, so schlagen Dieselben statt der von Hofmann (2) angegebenen für das erstere die Constitutionsformeln –CH–CH–N(CH_3)–CH–CH–CH_2– oder –CH=CH–N(CH_3)–CH=CH–CH_2–, für das Methylpyrrol die Formeln =CH–CH–N(CH_3)–CH–CH= oder –CH=CH–N(CH_3)–CH=CH– vor. — In einer weiteren, unter gleicher Ueberschrift veröffentlichten Abhandlung beschreiben Dieselben (3) ausführlicher die in obiger Mittheilung genannten Verbindungen. Es empfiehlt sich, bei der Reduction des *Pyrrols* und des *Methylpyrrols* zu *Pyrrolin* (4) resp. *Methylpyrrolin* (5), in fast siedender Flüssigkeit zu arbeiten. Als eine Lösung von Pyrrolin in verdünnter Salzsäure mit 1 Mol. Brom behandelt und die farblose Flüssigkeit verdampft wurde, resultirte ein schwer erstarrender Syrup, der mit Platinchlorid dicke orangegelbe Nadeln abschied. Die Zusammensetzung der letzteren entsprach annähernd der Formel ($C_4H_7Br_2N$.

(1) JB. f. 1873, 334. — (2) Vgl. die JB. f. 1881, 426 citirte Abhandlung. — (3) Gazz. chim. ital. **15**, 481. — (4) JB. f. 1883, 657. — (5) Dieser JB. S. 802.

$HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ des *Pyrrolindibromid*salzes. — Das *Pyrrolidin* löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser. Sein *Goldchloriddoppelsalz* (siehe oben) $C_4H_9N . HCl . AuCl_3$ ist in siedendem Wasser leicht löslich. Behufs Reduction des Methylpyrrols zu *Methylpyrrolin* kocht man das erstere (20 g) 24 Stunden mit Essigsäure (400 g vom spec. Gewicht 1,06) und Zinkstaub. Man verdampft sodann im Vacuum, kocht mit Wasser aus, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, verdampft das mit Salzsäure stark angesäuerte Filtrat, destillirt den Rückstand mit Kalilauge und Wasserdampf. Das Uebergegangene wird nochmals mit Salzsäure eingedampft und abermals mit Kalilauge destillirt. Aufser Butylamin und *Methylpyrrolin* gehen auch Methylamin und Ammoniak über. Das Methylpyrrolin besitzt einen höchst unangenehmen, an denjenigen der Amine der Fettreihe erinnernden Geruch. Sein *Chloroplatinat* $(C_5H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt aus wässeriger Lösung bei langsamer Verdunstung in gut ausgebildeten Krystallen. Nach G. La Valle gehören sie dem triklinen Systeme an, haben das Axenverhältnifs a : b : c = 1,3554 : 1 : 1,30206, die Formen (100), (010), $(1\bar{1}1)$, (101) und die Winkel (100) : (111) = 59°40′, (111) : $(11\bar{1})$ = 63°26′, (111) : $(1\bar{1}1)$ = 86°23′36″ und (100) : (101) = 46°09′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (010), die Ebene der optischen Axen parallel (100). — *Methylpyrrolidin* $C_4H_8NCH_3$ mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, es riecht sehr unangenehm. Das krystallisirte *Golddoppelsalz* hat die Formel $C_4H_8NCH_3 . HCl . AuCl_3$. Bei der Destillation des *Dimethylpyrrolidylammoniumhydrats* mit Wasser scheint aufser Mono- auch *Dimethylpyrrolidin* aufzutreten. Um letzteres in gröfserer Menge zu erhalten, destillirt man einen Brei von Dimethylpyrrolidylammoniumjodid mit festem Aetzkali und sehr wenig Wasser. Das *Chlorhydrat* des Dimethylpyrrolidins ist eine krystallinische, zerfliefsliche Masse; es giebt in wässeriger Lösung mit Platinchlorid keine Fällung. Das *Chloraurat* erstarrt sehr langsam und zersetzt sich rasch. Die Base ist ein farbloses, in Wasser in allen Verhältnissen lösliches Oel. Das *Trimethylpyrrolidylammoniumjodid* ist in Wasser sehr leicht löslich und schwach zerfliefslich. Es

wird aus seiner Lösung durch Aetzkali unverändert abgeschieden. Dem *Pyrrolin* kommt wahrscheinlich die Formel $-CH_2-CH-NH-CH-CH_2-$ zu.

Dieselben (1) haben, in gleicher Weise wie früher Ciamician und Dennstedt (2) das Pyrrol, jetzt das *Methylpyrrol* der Reduction mit Essigsäure und Zink unterworfen und sind dadurch zum *Methylpyrrolin* gelangt. Dieses, $C_4H_6N(CH_3)$, ist eine farblose, stark alkalische, leicht bewegliche, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, bei 79 bis 80° siedende Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* ist eine zerfliefsliche, farblose Krystallmasse. Das *Chloroplatinat* bildet lange, leicht lösliche, orangegelbe Nadeln. Beim Erwärmen mit überschüssigem Jodmethyl in Holzgeistlösung ergiebt das Methylpyrrolin *Dimethylpyrrolylammoniumjodid*, $C_4H_6N(CH_3) . CH_3J$, welches aus absolutem Alkohol in prachtvollen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt. Die Verbindung ist identisch mit der aus Jodmethyl und Pyrrolin entstehenden (3).

L. Lederer und C. Paal (4) gelangten, wie früher Paal (5) durch Reaction von Acetophenonaceton und Acetonylaceton mit alkoholischem Ammoniak und Knorr (6) durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen auf Diacetbernsteinsäureäther, durch Behandlung des *Acetophenonacetessigäthers* (7) mit Ammoniak oder primären Aminen leicht zu *Pyrrolderivaten*. Die erhaltenen *Pyrrolmonocarbonsäure-Aethyläther* von der allgemeinen Formel $RN=[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-CH=C(C_6H_5)-]$ liefern durch Verseifen die freien *Pyrrolmonocarbonsäuren*, $RN=[-C(CH_3)=C(CO_2H)-CH=C(C_6H_5)-]$, aus denen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus Kohlensäure und die entsprechenden *Pyrrole*, $RN=[-C(CH_3)=CH-CH=C(C_6H_5)-]$, entstehen. — *Methylphenylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther*, $NH=[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-CH=C(C_6H_5)-]$, scheidet sich beim Ueber-

(1) Ber. 1885, 725; Gazz. chim. ital. **15**, 191. — (2) JB. f. 1883, 657. — (3) Daselbst S. 659 *(Dimethylpyrrolammoniumjodid)*. — (4) Ber. 1885, 2591. — (5) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Thiophenderivate). — (6) Dieser JB. S. 805 ff. — (7) JB. f. 1883, 1220.

giefsen von Acetophenonacetessigäther mit überschüssigem wässerigem Ammoniak nach etwa 24 Stunden krystallinisch ab. Aus Alkohol erscheint er in farblosen, bei 120° schmelzenden Täfelchen. Verseift man ihn mit überschüssigem alkoholischem Kali, so scheidet sich das Kaliumsalz der *Methylphenylpyrrolcarbonsäure*, $NH=[-C(CH_3)=C(CO_2H)-CH=C(C_6H_5)-]$, krystallinisch ab. Aus seiner Lösung in Wasser fällt verdünnte Schwefelsäure die freie Säure, welche zur Reinigung mit warmer Natriumcarbonatlösung aufgenommen, mit Säure wieder gefällt und aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die sich so ergebenden flachen Nadeln schmelzen bei 190°, nachdem schon bei 175° theilweise Zersetzung erfolgt ist, lösen sich leicht in Eisessig, Benzol und heifsem Alkohol. Beim Erhitzen geht die Säure nicht in das entsprechende *Methylphenylpyrrol* (1) über, sondern es sublimirt alsdann unter starker Verkohlung eine geringe Menge derselben in kleinen Blättchen. — Bringt man Acetophenonacetessigäther mit einer concentrirten wässerigen *Methylamin*lösung zusammen, so scheidet sich nach einigen Stunden *Dimethylphenylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther*, $N(CH_3)=[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-CH=C(C_6H_5)-]$, als Krystallmasse ab, die mit wenig Aether gewaschen, aus Alkohol-Aether unkrystallisirt wird. Die resultirenden farblosen, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Blättchen schmelzen bei 112°. — Bei einstündigem Erhitzen von Acetophenonacetessigäther mit *Allylamin* und etwas absolutem Alkohol auf 130° entsteht *Methylphenylallylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther*, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die *Methylphenylallylpyrrolcarbonsäure*, $(C_3H_5)N=[-C(CH_3)=C(CO_2H)-CH=C(C_6H_5)-]$, krystallisirt aus Benzol in glänzenden, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Prismen. Sie wird leicht von Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig aufgenommen und schmilzt bei 158°. Beim Erhitzen derselben destillirt *Methylphenylallylpyrrol*, $C_3H_5N=[-C(CH_3)-CH-CH=C(C_6H_5)-]$, welches bei 277 bis 278° siedet und bei 52° schmilzt. Die Verbindung bildet grofse, in Aether, Alkohol, Benzol, Li-

(1) Dieser JB. : Paal, Alkohole der Fettreihe (Thiophenderivate).

groïn und Eisessig in jedem Verhältnifs lösliche Blätter. — *Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther*, $(C_6H_5)N$=[–C(CH_3) =C($CO_2C_2H_5$)–CH=C(C_6H_5)–], scheidet sich nach kurzem Kochen von 1,5 Thln. Anilin in Eisessiglösung mit 1 Thl. Acetophenonacetessigäther bei mehrstündigem Stehen in Krystallen ab. Er erscheint aus Benzol-Ligroïn-Gemisch in kleinen, bei 100° schmelzenden Prismen, die sich ziemlich schwer in Eisessig und verdünntem Alkohol lösen. *Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure*, $(C_6H_5)N$=[–C(CH_3)=C(CO_2H)–CH=C(C_6H_5)–], krystallisirt aus Eisessig und Benzol, worin sie sich leicht löst, in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 226° und ergiebt bei weiterem Erhitzen *Methyldiphenylpyrrol*, $(C_6H_5)N$=[–C(CH_3)=CH–CH–C(C_6H_5)–]. Dieses wurde nach der Destillation mit Wasserdampf aus Benzol und Ligroïn, worin es sich sehr leicht löst, in grofsen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 84° gewonnen. — *Methylphenyl-o-tolylpyrrolcarbonsäure*, $(C_7H_7)N$=[–C(CH_3)=C(CO_2H)–CH=C (C_6H_5)–], ergiebt sich durch Kochen gleicher Moleküle Acetophenonacetessigäther und *o-Toluidin*, mehrstündiges Stehenlassen und Verseifen des durch Wasser als nicht krystallisirendes Oel ausgefällten *Aethers*. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 199°. Die gewöhnlichen Lösungsmittel, aufser Wasser, nehmen sie ziemlich leicht auf. Das durch trockene Destillation aus ihr hervorgehende *Methylphenyl-o-tolylpyrrol*, $(C_7H_7)N$=[–C(CH_3)=CH–CH=C(C_6H_5)–], krystallisirt schwierig. Es schmilzt bei 44°, siedet bei 325 bis 328° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — *Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther*, $(C_7H_7)N$=[–C (CH_3)=C($CO_2C_2H_5$)–CH=C(C_6H_5)–], krystallisirt aus Benzol-Ligroïn-Gemisch in zugespitzten Säulen, aus Eisessig in Blättern und schmilzt bei 115°. Die *Methylphenyl-p-tolylpyrrolcarbonsäure*, $(C_7H_7)N$=[–C(CH_3)=C(CO_2H)–CH=C(C_6H_5)–], krystallisirt aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 227°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. *Methylphenyl-p-tolylpyrrol*, $(C_7H_7)N$=[–C(CH_3)=CH–CH=C(C_6H_5)–], erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, aus Ligroïn in Tafeln vom Schmelzpunkt 91°; der Siedepunkt liegt über 350°.

Es wird von Ligroïn und Benzol leicht aufgenommen. — Da der beim Erhitzen von Acetophenonacetessigäther mit *α-Naphtylamin* auf 130° als Oel resultirende *Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther* nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde er verseift, um die *Methylphenyl-α-naphtylpyrrolcarbonsäure*, $(C_{10}H_7)N=[-C(CH_3)=C(CO_2H)-CH=C(C_6H_5)-]$, zu gewinnen. Diese krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 244° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Das daraus durch Erhitzen entstehende *Methylphenyl-α-naphtylpyrrol*, $(C_{10}H_7)N=[-C(CH_3)=CH-CH=C(C_6H_5)-]$, krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 74°, welche sich in Benzol, Ligroïn und Alkohol sehr leicht lösen und über 360° sieden. — Um *Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäure-Aethyläther* $(C_{10}H_7)N=[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-CH=C(C_6H_5)-]$ darzustellen, kocht man eine Lösung von *β-Naphtylamin* (5 g) in überschüssigem Eisessig mit Acetophenonacetessigäther (10 g) einige Minuten und läſst stehen. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product stellt glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 115° vor. Bei der Verseifung des Aethers mit alkoholischem Kali scheidet sich das *Kaliumsalz* der *Methylphenyl-β-naphtylpyrrolcarbonsäure*, $(C_{10}H_7)N=[-C(CH_3)=C(CO_2H)-CH=C(C_6H_5)-]$, als voluminöse, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse aus. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Eisessig. Sie bildet kleine weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 249°. Das aus ihr entstehende *Methylphenyl-β-naphtylpyrrol*, $(C_{10}H_7)N=[-C(CH_3)=CH-CH=C(C_6H_5)-]$, ist leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn löslich und krystallisirt daraus in feinen weiſsen, bei 52° schmelzenden, concentrisch gruppirten Nädelchen.

L. Knorr (1) gelangte durch die Einwirkung von *Diacetbernsteinsäureäther* auf Ammoniak und primäre Aminbasen zu *Pyrrolderivaten* von der Formel $[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-C(CO_2C_2H_5)=C(CH_3)-]NR$. Zur Darstellung dieser Ester werden die Lösungen beider Componenten in starker Essigsäure vermischt und gelinde erwärmt, worauf sie sich als schwere Oele

(1) Ber. 1885, 299.

abscheiden, welche in luftverdünntem Raume unverändert destillirt werden können. Die gereinigten Ester erstarren bald zu Krystallen, welche in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich sind. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure werden sie durch Wasser wieder unverändert gefällt. *Dimethylpyrroldicarbonsäure-Aethyläther* $C_{12}H_{17}NO_4$ krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 91° und ist isomer mit dem aus Amidoacetessigester gewonnenen Ester vom Schmelzpunkt 130° (1). *Trimethylpyrroldicarbonsäure-Aethyläther* bildet derbe, bei 72° schmelzende Krystalle. *Phenyldimethylpyrroldicarbonsäure-Aethyläther* $C_{18}H_{21}NO_4$ ist ein farbloses, bei 280° (50 mm Druck) destillirendes Oel, welches zu einer bei 37 bis 38° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. *p-Tolyldimethylpyrroldicarbonsäure-Aethyläther* $C_{19}H_{23}NO_4$ wird in derben, durchsichtigen, bei 67° schmelzenden Krystallen, *β-Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure-Aethyläther* $C_{22}H_{23}NO_4$ in Nadeln vom Schmelzpunkt 124° erhalten. Beim Vermischen äquivalenter Mengen von Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazin in essigs. Lösung bildet sich *Phenyldimethylpyridazindicarbonsäure-Aethyläther* $C_{18}H_{22}N_2O_4$ (2) in Prismen vom Schmelzp. 127°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali werden die angeführten Ester zersetzt unter Bildung der entsprechenden Dicarbonsäuren. Während die am Stickstoff substituirten Ester sehr leicht verseift werden, gelang es nicht die *Dimethylpyrroldicarbonsäure* $C_8H_9NO_4$ frei von Estersäure zu gewinnen. Die Säuren, durch Zersetzung der heifsen Lösungen der Kaliumsalze mit heifser Essigsäure gewonnen, sind alle unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, löslich in heifsem Alkohol und Eisessig. Die Kaliumsalze dieser Säuren sind unlöslich in Alkohol und können daher aus conc. wässerigen Lösungen durch Alkohol in Krystallen abgeschieden werden. Die Lösungen der neutralen Kaliumsalze liefern mit den meisten neutralen Metallsalzlösungen mikrokrystallinische Niederschläge der neutralen Salze $C_8H_6\overset{II}{M}O_4NR$, die sauren

(1) JB. f. 1884, 619. — (2) JB. f. 1884, 885.

Ammoniaksalze, erhalten durch Auflösung der Säuren in Ammoniak und Kochen der Lösung, liefern meist weifse, krystallinische Niederschläge der sauren Salze $C_8H_7\overset{I}{M}O_4NR$. *Trimethylpyrroldicarbonsäure* ist ein feiner krystallinischer Niederschlag, der sich beim Trocknen roth färbt und bei 240 bis 245° unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, *Phenyldimethylpyrroldicarbonsäure* $C_{14}H_{13}NO_4$ ein weifses Pulver, das sich bei 244° in Kohlensäure und das entsprechende Pyrrol spaltet. *p-Tolyldimethylpyrroldicarbonsäure* $C_{15}H_{15}NO_4$ krystallisirt in Nadeln und zerfällt bei 250° in Kohlensäure und *p-Tolyldimethylpyrrol* $C_{13}H_{15}N$, ein bei 255° (774 mm Druck) unzersetzt siedendes Oel, welches dann zu Krystallen vom Schmelzpunkt 45 bis 46° erstarrt. Das Pyrrol färbt sich an der Luft roth, ist unlöslich in Wasser. Alkalien und Säuren, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. *β-Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure* $C_{18}H_{15}NO_4$ ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln und zerfällt bei 260° in Kohlensäure und das Pyrrol. *Phenyldimethylpyridazindicarbonsäure* $C_{14}H_{14}N_2O_4$ krystallisirt aus Eisessig in Nadeln und spaltet sich bei 220° in Kohlensäure und ein Oel. Die Dimethylpyrrole $[-(CH_3)C=CH-CH=C(CH_3)-]=NR$, welche aus den betreffenden Dicarbonsäuren in quantitativer Ausbeute erhalten werden, sind frisch destillirt farblose Oele, welche sich an der Luft gelb, dann roth färben, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind und durch Einwirkung starker Säuren verharzen.

Derselbe (1) hat jetzt die bei der Einwirkung von Diacetbernsteinsäureäther auf Ammoniak erhaltenen *Pyrrolderivate* eingehender untersucht. Der beim Auflösen von Diacetbernsteinsäureäther in wässerigem Ammoniak oder beim Mischen der Componenten in Eisessiglösung und Erwärmen nach der Gleichung $C_{12}H_{18}O_6 + NH_3 = C_{12}H_{17}NO_4 + 2H_2O$ in quantitativer Ausbeute erhaltene *Dimethylpyrroldicarbonsäureester* krystallisirt aus Eisessig in eisblumenartigen Gebilden oder 4 bis 5 cm

(1) Ber. 1885, 1558.

langen Spiefsen, welche in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien nahezu unlöslich, in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°. Das *Chloroplatinat* $(C_{12}H_{17}NO_4 \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4$ krystallisirt in derben, orangerothen Nadeln, welche sich bei 160° zersetzen. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_{16}NO_4K$ entsteht bei der Einwirkung von Kalium oder festem Aetzkali auf die ätherische Lösung des Esters oder am besten durch Vermischen gleicher Mol. Ester und Kali in conc. alkoholischer Lösung. Es bildet haarfeine, verfilzte Nadeln, zersetzt sich bei 260° und durch Wasser unter Abscheidung des Esters. Wird die alkoholische Lösung des Esters mit alkoholischem Kali gekocht, bis auf Wasserzusatz keine Trübung mehr ensteht, so enthält jetzt die Lösung ein Gemenge von Ester- und Dicarbonsäure, welche durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden. Zur Trennung löst man entweder das Gemenge in Natronlauge und säuert mit Essigsäure an oder kocht man die wässerige Lösung der Ammoniaksalze längere Zeit, wodurch in beiden Fällen die Estersäure ausgefällt wird, während die Dicarbonsäure in Lösung bleibt und aus dem Filtrate durch Mineralsäuren ausgefällt wird. Die *Dimethylpyrroldicarbonestersäure* $C_6H_7N(CO_2H)(CO_2C_2H_5)$ krystallisirt aus Alkohol in feinen, moosartig verzweigten Krystallgruppen, schmilzt bei 227° und zerfällt in Kohlensäure und *Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester*. Durch Kochen mit überschüssigem Alkali wird die Estersäure leicht in die Dicarbonsäure übergeführt. Das Ammoniaksalz wird beim Kochen in Ammoniak und Estersäure zerlegt. Das *Kupfer-*, *Kobalt-* und *Nickelsalz* krystallisiren in haarfeinen, verfilzten Nadeln, das *Silbersalz* zerfällt in der Wärme unter Abscheidung metallischen Silbers. *Dimethylpyrroldicarbonsäure* $C_6H_7N(CO_2H)_2$ scheidet sich aus Alkohol in conc. gruppirten Nädelchen oder langen Nadeln aus. Bei 250 bis 251° schmilzt sie und zerfällt dabei glatt in Kohlensäure und Dimethylpyrrol. Beim Kochen mit Wasser erleidet die Säure Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und Pyrrolroth. Wird ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan in die Dämpfe einer kochenden salzs. Lösung der Säure

oder ihres Esters eingeführt, so färbt sich derselbe tief kirschroth. Durch Umsetzung des sauren Ammoniaksalzes mit den Salzen der schweren Metalle gewinnt man die sauren Salze. Das *Kobalt-*, *Nickel-* und *Bleisalz* krystallisiren in Nadeln, das *Kupfersalz* $(C_8H_8NO_4)_2Cu . 3H_2O$ bildet feine grüne Nädelchen. Das *Silbersalz* ist weifs, mikrokrystallinisch und zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines Silberspiegels. Das *Baryumsalz* $(C_8H_8NO_4)_2Ba$ wird in Form kleiner Nadeln gewonnen. Mit Eisenchlorid erhält man eine tiefrothe Färbung. Durch Oxydation der Säure in alkalischer Lösung mit Permanganat wird das in kaltem Wasser schwerlösliche Kaliumsalz einer in Wasser und Aether löslichen Säure (? Pyrroltetracarbonsäure) erhalten. Wird die Dimethylpyrroldicarbonestersäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erhält man *Dimethylpyrrolmonocarbonsäureester* $C_6H_8N(CO_2C_2H_5)$. Derselbe schmilzt bei 117 bis 118° und siedet bei 290° (731 mm Druck), ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdampf und krystallisirt im Destillat in flachen Prismen. Durch Verseifung des Esters mit wässerigem Alkali wird die *Dimethylpyrrolmonocarbonsäure* C_6H_8NCOOH gewonnen. Sie gleicht in ihren Eigenschaften der Dicarbonsäure. Das *Silbersalz* ist ein weifser, flockiger, im Ueberschufs der Silberlösung löslicher Niederschlag, das *Bleisalz* ist mikrokrystallinisch und ebenfalls im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelkirschrothe Färbung. Beim Erhitzen auf 210 bis 213° erleidet die Säure Spaltung in Kohlensäure und *Dimethylpyrrol* C_6H_9N. Auch beim Schmelzen der Dicarbonsäure erhält man die Verbindung als röthlich gefärbtes, frisch destillirt jedoch farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches bei 168° (740 mm Druck) siedet, an der Luft sich bald röthlich färbt und allmählich in ein rothes Harz übergeht. Die Dämpfe färben einen Fichtenholzspan intensiv kirschroth und besitzen einen beifsenden Geschmack. In Alkali ist es nicht löslich, in Wasser und Säuren etwas löslich. Eine Lösung von Phenanthrachinon in Eisessig, mit einer Spur des Pyrrols versetzt, färbt sich auf Zusatz von conc. Schwefelsäure intensiv

carminroth, dann beim Erwärmen braunroth. (Laubenheimer'sche Reaction.) Mit Isatin tritt eine moosgrüne Färbung ein, die beim Erwärmen in Braunroth übergeht. Durch Säuren wird es schwer verharzt. Sublimatlösung erzeugt in der Lösung des Pyrrols eine weiſse, käsige, Bromwasser eine weiſse, bald gelb werdende Fällung. Eisenchlorid und salpetrige Säure färben die Lösung braunroth. Durch diese Eigenschaften erweist sich dieses Dimethylpyrroll als identisch mit dem von Weidel und Ciamician (1) aus dem animalischen Theer isolirten Dimethylpyrrol [=C(CH_3)-NH-C(CH_3)=]≡(=CH-CH=).

G. H. Keiser (2) gab eine Uebersicht der neueren Litteratur (3) über die *Pyridin-* und *Chinolinbasen*.

G. Ciamician und P. Silber (4) berichteten weiter über das sowohl aus Pyrrolkalium und Bromoform (5) als aus Pyridin und Brom (6) entstehende *Monobrompyridin*, sowie über die Verwandlung des letzteren in Pyridin. Das aus Pyridin erhaltene Monobromderivat siedete bei 174° (Thermometer ganz in Dampf, 758 mm Druck), während Hofmann (6) für das aus Piperidin erhaltene identische Product 173° angab. Um das Monobrompyridin aus *Pyrrol* darzustellen, braucht man nicht erst Pyrrolkalium zu bereiten, sondern man kann ein Gemisch von Pyrrol und Natrium- oder Kaliumalkoholat mit Bromoform behandeln. Dabei ist es angezeigt, einen groſsen Ueberschuſs von Alkohol anzuwenden, um die Reaction zu mäſsigen. Man behandelt eine Lösung von 7 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol mit 10 g Pyrrol und 38 g Bromoform, welches letztere nach und nach zugesetzt wird, unter Kühlung am Rückfluſskühler und kocht zuletzt kurze Zeit. Nach Verjagen des Alkohols aus der Lösung kocht man den Rückstand mit Salsäure und verfährt sonst in der früher angegebenen Weise (5), um das Brompyridin rein zu erhalten. Die Reduction des letzteren wurde gleichfalls in der früher be-

(1) JB. f. 1880, 1127. — (2) Am. Chem. J. 7, 200. — (3) Vgl. den vorigen und den laufenden Jahresbericht. — (4) Ber. 1885, 721; Gazz. chim. ital. 15, 186. — (5) JB. f. 1882, 482 (Ciamician und Dennstedt). — (6) Hofmann, JB. f. 1879, 407; Danesi, JB. f. 1882, 482.

schriebenen Weise bewirkt. Die dabei entstehende Base erwies sich jetzt sicher (1) als Pyridin, wie sich namentlich aus einer krystallographischen Untersuchung der *Chloroplatinate* (2) durch G. La Valle ergab, deren Resultate mit den von Březina (2) für das Salz des Pyridins erhaltenen gut übereinstimmten.

Nach H. Weidel und F. Blau (3) entstehen bei 24stündigem Erhitzen des *Dibrompyridins* (4) vom Schmelzpunkt 109 bis 110° mit absolut alkoholischer Kalilösung auf 160° *Dioxypyridindi-* und *-monoäthyläther*. Zur Trennung derselben verjagt man den Alkohol, löst in verdünnter Salzsäure, destillirt mit Wasserdampf, macht den wieder erkalteten Destillationsrückstand stark alkalisch und schüttelt ihn wiederholt mit Aether aus, welcher den Diäthyläther löst, während der Monoäthyläther in der wässerigen Flüssigkeit verbleibt und derselben nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure gleichfalls durch Aether entzogen werden kann. — Um den Diäthyläther, $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$, zu reinigen, löst man ihn in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, fällt fractionirt mit einer verdünnten Quecksilberchloridlösung, zerlegt die späteren helleren Niederschläge mit Wasser und Schwefelwasserstoff, macht das Filtrat alkalisch und erschöpft dasselbe mit Aether. Der helle ölige Verdunstungsrückstand des letzteren wird anhaltend bei 120° im Wasserstoffstrome getrocknet, sodann in einem solchen rasch destillirt. Das resultirende farblose, brennend schmeckende Oel löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Es verflüchtigt sich theilweise bei 120 bis 150° und siedet bei 242 bis 246° (749,9 mm Bar.) unter starker Zersetzung. Dieser Aether liefert mit Salz- und Salpetersäure krystallisirende Verbindungen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{13}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet feine, seideglänzende, chromgelbe Nädelchen, welche sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich sind. Dasselbe krystallisirt nach Ed. Palla asymmetrisch. Die *Quecksilberchloriddoppelverbindung*, $C_9H_{13}NO_2 . HCl . HgCl_2$, des salzs. Aethers ist kaum

(1) JB. f. 1882, 482. — (2) JB. f. 1883, 1350. — (3) Monatsh. Chem. **6**, 651; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **92**, 669. — (4) JB. f. 1879, 407.

in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich. Sie krystallisirt aus letzteren in feinen, schwach glänzenden, farblosen, wasserfreien Krystallen vom Schmelzpunkt 104,5 bis 106°. Alkohol und Aetheralkohol nehmen sie auf. Bei 48 stündigem Erhitzen des Diäthyläthers mit etwa 10 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 120° wird derselbe in Jodäthyl und ein *Dioxypyridin*, $C_5H_5NO_2$, gespalten. Das letztere läſst sich nach Uebertreiben des Jodäthyls und der Hauptmenge des Jodwasserstoffs im Wasserstoffstrome und dem Neutralisiren mit kohlens. Calcium durch viel Aether ausziehen. Um es von beigemengten jodhaltigen Verbindungen zu befreien, muſs es mit geschmolzenem Aetzkali auf 190 bis 200° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, mit kohlens. Calcium neutralisirt und neuerdings mit Aether ausgeschüttelt werden. Das Dioxypyridin erscheint aus Amylalkohol in farblosen, kleinen, wasserfreien Krystallen, die sich kaum in kaltem, sehr leicht in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol, kaum mehr in Aether, leicht in Kalilauge, kohlens. Alkalilösungen und verdünnten Säuren lösen. Beim Erhitzen wird das Dioxypyridin bei etwa 179° gelb, über 200° braun, bei 230° fast schwarz und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 237 bis 239°. Quecksilberchlorid und Silbernitrat bewirken in der wässerigen Lösung krystallinische Fällungen. Dieselben lassen es einstweilen unentschieden, ob dieses Dioxypyridin mit dem von Königs und Geigy (1) aus Pyridindisulfosäure dargestellten identisch ist. — Der *Dioxypyridinmonoäthyläther*, $C_5H_3N(OH, OC_2H_5)$, schied sich aus seiner obigen Aetherlösung in Krystallen aus, welche zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst wurden. Die sodann concentrirte Lösung wurde mit kohlens. Calcium zersetzt, mit Aether ausgezogen, dessen Verdunstungsrückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die farblosen, in kaltem Wasser sehr schwer, in heiſsem leichter, in Alkohol und Aetheralkohol sehr leicht löslichen Tafeln verflüchtigen sich nicht ohne Zersetzung und schmelzen bei 127 bis 128° (uncorrigirt). Die Krystalle gehören

(1) JB. f. 1884, 645.

nach Ed. Palla dem triklinen Systeme an. Das Axenverhältnifs war a : b : c = 0,97408 : 1,01795 : 1, die Winkel waren $\xi = 93^0 01'$, $\eta = 88^0 29'$, $\varphi = 91^0 04'$. Von Flächen zeigten sich (100), (010), (021), (111), ($\bar{4}$34) und (5$\bar{4}$5). Die Verbindungen des Körpers mit Salz- und Salpetersäure krystallisiren gut und lösen sich in Wasser. Diejenige mit Salpetersäure, $C_5H_3N(OH)(OC_2H_5) . HNO_3$, bildet farblose, breite, biegsame Blätter ohne Krystallwasser und löst sich leicht in warmem Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, des salzs. Monoäthyläthers stellt stark glasglänzende, rothgelbe, zu Büscheln gruppirte Nadeln vor. Es ist leicht in heifsem Wasser, kaum in concentrirter Salzsäure löslich. Nach Ed. Palla krystallisirt auch diese Verbindung triklin; Axenverhältnifs a : b : c = 1,235 : x : 1, ξ, η, φ nahezu 90°. Von Flächen wurden beobachtet (100), (110), (001) und ($\bar{1}$02). Schmelzendes Aetzkali führt den Monoäthyläther in das obige Dioxypyridin über. Die Ausbeuten an Di- und Monoäthyläther betrugen bei obiger Umsetzung etwa 40 und 10 Proc. der theoretischen. In gröfserer Menge resultirt der Diäthyläther (*Diäthoxypyridin*), wenn das Dibrompyridin mit Natriumäthylat 48 Stunden auf 150° erhitzt wird. Monoäthyläther entstand unter diesen Umständen nur in Spuren. — Wird das durch Einwirkung von Brom auf Pyridin (1) neben obigem Dibrompyridin entstehende und in dieses überführbare *Monobrompyridin* mit alkoholischem Kali verseift, so entsteht ein *Aethoxylpyridin*, $C_5H_4N(OC_2H_5)$, welches eine unterhalb 200° siedende, farblose Flüssigkeit bildet. Bei 36 stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 110 bis 120° in geschlossenem Rohre geht der Körper in das von Fischer und Renouf (2) aus β-Pyridinmonosulfosäure erhaltene *β- (m)-Oxypyridin* über, wonach jenes Monobrompyridin das β- (m-) Derivat ist. Weidel und Blau vermuthen, dafs in dem oben besprochenen Dibrompyridin auch das zweite Bromatom sich

(1) Hofmann, JB. f. 1879, 407; Danesi, JB. f. 1882, 482. — (2) JB. f. 1884, 631.

in m-Stellung befinde, dafs jener Körper also mit ($\beta\beta'$-) zu bezeichnen sei.

Die Abhandlung von H. v. Pechmann und W. Welsh (1) über die Bildung von *Pyridinderivaten* aus *Cumalinsäure* resp. *Aepfelsäure* ist auch an anderer Stelle (2) und in extenso erschienen.

H. v. Pechmann (3) erhielt durch Behandlung der durch Einwirkung von Ammoniak auf *Cumalinsäureäther* entstehenden *Oxynicotinsäure* (4) mit Jodmethyl und Kali eine methylirte Säure *(Methoxynicotinsäure)* (5), welche sich mit der aus Methylamin und *Cumalinsäure* gewonnenen *(Cumalmethaminsäure)* identisch erwies. Die Methoxynicotinsäure spaltet beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser Methylamin, die aus Anilin und Cumalinsäure zu erhaltende *Phenoxynicotinsäure* (6) *(Cumalphenaminsäure)* Anilin ab. Daraus folgt, dafs die aus Cumalinsäure unter dem Einflusse *primärer Basen* entstehenden Säuren als am Stickstoff substituirte Oxynicotinsäuren und als Derivate eines die Gruppen CO und NH enthaltenden Atomcomplexes $C_5H_4(O)NH$ anzusehen sind, für welchen letzteren Derselbe den Namen *„Pyridon"* vorschlägt. Die Bildung von mit jenen identischen Säuren aus der Oxynicotinsäure läfst sich entweder durch eine Umwandlung der früher angenommenen Lactam- in die Lactimform bei der Substitution oder einfacher durch Auffassung der Oxynicotinsäure als Pyridonderivat erklären. Diese Säure hätte dann nicht die früher aufgestellte Formel $C_5H_3(CO_2H, OH)N$ sondern $C_5H_3(CO_2H)(O)(NH)$.

A. Ladenburg (7) besprach die Ortsbestimmung in der *Pyridinreihe*. Der *Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, kommt entweder die Stellung α-γ oder β-γ zu, woraus folgt, dafs eine der beiden aus ihr durch Erhitzen entstehenden Monocarbonsäuren — Nicotin- und Isonicotinsäure — das Carboxyl in γ-Position haben mufs. Da aber der Nicotinsäure, zufolge ihrer Entstehung aus Chinolinsäure, nur die α- oder β-Stellung gehören kann,

(1) JB. f. 1884, 1154. — (2) Chem. Soc. J. 47, 145. — (3) Ber. 1885, 317. — (4) JB. f. 1884, 1154. — (5) Daselbst S. 1156. — (6) Daselbst S. 1155. — (7) Ber. 1885, 2967.

so mufs der *Isonicotinsäure* die γ-Position zukommen. Da die Cinchomeronsäure durch Natriumamalgam in Cinchonsäure, $CO=[-CH_2-C(CO_2H)=C(CO_2H)-CH_2-]$?, und diese bei der trocknen Destillation unter Kohlensäureabgabe in das Anhydrid, $CH_3-C-CO-O-CO-C-CH_3$, der Pyrocinchonsäure übergeht, welche letztere wegen ihrer Darstellbarkeit aus α-Dichlorpropionsäure die beiden Carboxyle benachbart enthalten mufs, ebenso wie wahrscheinlich auch die Cinchon- und Cinchomeronsäure, so hat die *Nicotinsäure* die β-Stellung. Für die *Picolinsäure* bleibt demnach nur die α-Position übrig. Daraus, dafs keine der *Pyridindicarbonsäuren* beim Erhitzen Picolinsäure liefert, folgt dafs die in α-Stellung befindliche Carboxylgruppe zuerst abgespalten wird.

A. Hantzsch (1) erörterte weiter (2) die Constitution der synthetisch erhaltenen *Pyridinderivate* (3) und im Zusammenhange damit diejenige der *Isocinchomeronsäure.* Nachdem früher (2) festgestellt worden war, dafs bei der Synthese (3) von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken der Stickstoff der letzteren zum Aldehydradical in die p- (γ-) Stellung tritt, war noch zu beweisen, dafs die beiden Methyle des Acetessigäthers in der $\alpha\alpha'$-, die beiden Carboxyle in der $\beta\beta'$-Stellung zum Stickstoff sich befinden. Dieser Nachweis ist nunmehr gelungen. Die aus Acetessigäther, Acetaldehyd und Ammoniak entstehende Trimethylpyridincarbonsäure ergiebt bei der Oxydation eine Dimethylpiridintricarbonsäure, deren Lutidin nach Voges identisch ist mit dem α-γ-Dimethylpyridin von Ladenburg (4), welches bei der Oxydation α-Lutidinsäure = α-γ-Pyridindicarbonsäure liefert. Jenes Trimethylpyridinderivat enthält also 2 Methyle in der α-γ-Stellung, oder eines der beiden von den 2 Molekülen Acetessigäther stammenden Methyle sicher in der α-Position. Um nun auch noch den Platz des anderen vom Acetessigäther herrühren-

(1) Ber. 1885, 1744. — (2) JB. f. 1884, 627. — (3) JB. f. 1882, 491. — (4) Dieser JB. S. 823 f. (Lutidin).

den Methyls zu bestimmen, welches bei der Oxydation in Carboxyl verwandelt wird, verfuhr Epstein folgendermafsen. Er wandte bei der Condensation einen Aldehyd mit leicht oxydirbarem Radical an und oxydirte die so erhaltene Dicarbonsäure, unter Verwandlung dieses in γ-Stellung befindlichen Radicals in Carboxyl, zu einer von der obigen verschiedenen *Lutidin-(Dimethylpyridin-) tricarbonsäure*, deren Lutidin vom α γ-Dimethylpyridin verschieden war. Bei der Oxydation ergab dasselbe eine mit der von Weidel und Herzig (1) bei der Oxydation des Lutidins aus Thieröl erhaltenen *Isocinchomeronsäure*, welche wegen ihres Ueberganges in Nicotinsäure beim Erhitzen allgemein für eine $\alpha \beta'$- oder $\beta \beta'$-Dicarbonsäure angesehen wurde, fast vollständig übereinstimmende Säure. Diese synthetisch erhaltene Isocinchomeronsäure unterscheidet sich von der aus Thieröl gewonnenen dadurch, dafs jene beim Erhitzen sich fast vollständig in Pyridin und Kohlensäure spaltet, während nur Spuren einer Monocarbonsäure auftreten, die nicht Nicotinsäure, sondern Picolinsäure ist. Erhitzt man die synthetische Säure mehrere Stunden mit Eisessig auf 160° oder sublimirt man sie vorsichtig, so entstehen Kohlensäure, Pyridin und eine nicht unbeträchtliche Menge Picolinsäure (α-Pyridincarbonsäure), aber keine Nicotinsäure (β-Pyridincarbonsäure). Hiernach ist die synthetische Isocinchomeronsäure als *$\alpha \alpha'$-Pyridindicarbonsäure* aufzufassen. Da somit in den synthetischen Pyridinderivaten die beiden Methyle die $\alpha \alpha'$-, das Aldehydradical die γ-Stellung zum Stickstoff einnehmen, so müssen sich die beiden Carboxyle in der $\beta \beta'$-Stellung befinden. Die Constitution dieser aus 2 Mol. Acetessigäther, 1 Mol. eines Aldehydes (X–CHO) und 1 Mol. Ammoniak resultirenden Pyridinderivate ist also eine völlig symmetrische: XC–C(COOH)–C(CH_3)–N–C(CH_3)–C(COOH)–. Das von Ladenburg und Roth (2) aus *Knochenöl* isolirte *$\alpha \alpha'$-Dimethylpyridin* und die daraus erhaltene *Pyridindicarbonsäure* vom Schmelzpunkt 226° hält Hantzsch mit den hier behandelten $\alpha \alpha'$-Derivaten für identisch. Die frühere Angabe von

(1) JB. f. 1880, 1127. — (2) Dieser JB. S. 823.

Epstein (1), daſs das *Quecksilberdoppelsalz* bei 155° schmelze, bezog sich auf ein aus wässeriger Lösung gefälltes, nicht einheitliches Product, während ein aus salzsaurer erhaltenes bei 188° schmilzt. Ladenburg und Roth (2) hatten 186° angegeben.

A. Ladenburg (3) ist es gelungen, das *Pentamethylendiamin* direct (4) in *Piperidin* überzuführen. Wird salz. Pentamethylendiamin (5 bis 10 g) einer raschen Destillation unterworfen, so spaltet sich die Base in Piperidin und Ammoniak, und zwar relativ glatt. Das *Chloroplatinat* des Piperidins schmolz (4) bei 195 bis 196° und fiel der Schmelzpunkt desselben beim Umkrystallisiren aus Alkohol successive auf 185 und 180 bis 181°, während gleichzeitig der Platingehalt des Salzes etwas unter den theoretischen hinabsank.

O. Lange (5) berichtete über α- und γ-*Picolin (-Methylpyridin).* Bei der Isolirung des α-Picolins aus Thieröl gelingt die Trennung dieser Base vom β-Derivate besser als durch die Chloroplatinate, welche Weidel (6) dazu benutzte, mit Hülfe der Quecksilberdoppelsalze. Zu dem Zwecke säuert man die möglichst in der Nähe des Siedepunktes der α-Base übergehenden Antheile des käuflichen Picolins mit Salzsäure an und fällt mit Quecksilberchlorid. Das *Quecksilberdoppelsalz* $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2\,HgCl_2$ des α-Picolins krystallisirt aus Wasser in schönen, derben, bei 154 bis 155° schmelzenden, schwer in kaltem, sehr leicht in heiſsem Wasser löslichen Blättern. Das aus diesem Salze abgeschiedene reine α-Picolin C_6H_7N siedete bei 129 bis 130° (Weidel gab 133,9° an). Sein spec. Gewicht betrug bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4°, 0,96559 (nach Weidel 0,96161). Ebenfalls abweichend von des Letzteren Angabe ist die über das *Chloroplatinat* $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, welches aus Wasser im Vacuum in kleinen Krystallen erscheint, bei 178° schmilzt und in Wasser nicht schwer löslich ist. Das in Wasser

(1) Dieser JB. S. 820. — (2) Daselbst S. 822. — (3) Ber. 1885, 3100. — (4) Vgl. Ladenburg, dieser JB. S. 778 f. — (5) Ber. 1885, 3436. — (6) JB. f. 1879, 998.

ziemlich leicht lösliche *Goldsalz* $C_6H_7N . HCl . AuCl_3$ bildet kleine, bei 167 bis 168° schmelzende Nadeln, das ebenfalls ziemlich leicht in Wasser lösliche *Pikrat* $C_6H_7N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. — Läfst man Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur auf Pyridin einwirken, so resultirt ein hartes hellgelbes, stark hygroskopisches Product. Das daraus durch Behandeln mit frisch gefälltem Chlorsilber und Wasser entstehende *Pyridinmethylchlorid* ergiebt ein, in Aetheralkohol unlösliches, in kaltem Wasser schwer lösliches *Chloroplatinat* $(C_5H_5N . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$ vom Schmelzpunkt 202 bis 203° (anscheinend unter Zersetzung). Durch einstündiges Erhitzen des Pyridinmethyljodids auf 290°, Destilliren mit Aetzkali und sehr häufig wiederholte fractionirte Destillation resultirte neben viel regenerirtem Pyridin eine von 127 bis 134° (fast reines *α-Picolin*), eine von 142 bis 150° (hauptsächlich *γ-Picolin*) (1) und eine von 150 bis 160° siedende Fraction. Das γ-Picolin siedete in ganz reinem Zustande bei 144 bis 145°, hatte bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4°, das spec. Gewicht 0,9708 und ergab bei der Oxydation Isonicotinsäure. Die *Salze* des γ-Picolins sind in Wasser schwer löslich. Das *Goldsalz* $C_6H_7N . HCl . AuCl_3$ stellt hübsche, quer gestreifte, bei 205° schmelzende Blätter vor, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* $C_6H_7N . HCl . 2 HgCl_2$ weifse, lange, bei 136 bis 138° schmelzende Nadeln, das *Pikrat* $C_6H_7N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ seideglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157°. Die oben erwähnte Fraction 150 bis 160° schien *α-γ-Lutidin* (2) zu enthalten.

Ad. Hesekiel (3) machte Mittheilungen über *β-Methylpyridin (β-Picolin)* (4) und die Synthese einiger Homologen des *Pyridins*. Das erstere, C_6H_7N, stellte Er nach Zanoni's (5) Vorschrift synthetisch dar. Die Base siedete bei 141,5 bis 143,5° (uncorr.) und lenkte im Laurent'schen Halbschattenappa-

(1) Behrmann und Hofmann, JB. f. 1884, 1163; Siedepunkt 142 bis 144° (Parapicolin). — (2) Ladenburg und Roth, dieser JB. S. 823 f. — (3) Ber. 1885, 3091. — (4) Weidel, JB. f. 1879, 653, 998; Zanoni, JB. f. 1882, 498. — (5) JB. f. 1882, 498.

rate bei 100 mm langer Schicht die Ebene des polarisirten Lichtes um 15′30″ nach links ab (1). Das aus saurer Lösung in feinen weifsen Nadeln ausfallende *Quecksilbersalz* $(C_6H_7N . HCl)_2 . HgCl_2$ schmilzt bei 143°. Beim Versetzen der trockenen Base mit Quecksilberchlorid ergiebt sich als dicker weifser Niederschlag die Verbindung $(C_6H_7N)_2 . HgCl_2$. Das *Chloraurat*, $C_6H_7NHCl . AuCl_3$, wurde aus schwach saurer Lösung als gelber, in Wasser schwer löslicher, leicht zersetzlicher Niederschlag vom Schmelzpunkt 182 bis 184° erhalten. Das im Exsiccator getrocknete *salzs. Salz* ist eine krystallinische, an der Luft sehr rasch zerfliefsende Substanz. Das ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche *pikrins. Salz*, $C_6H_7N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, erscheint aus letzterem in glänzenden, bei 145 bis 146° schmelzenden Blättern und Nadeln, welche nicht explosiv sind. Aus salzsaurer Lösung fällt Chlorzink in perlmutterglänzenden weifsen Nadeln das schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösliche und bei 158° schmelzende *Zinksalz*. Das *Zinksalz* des *Pyridins* bildet spitze, bei 200° schmelzende Nadeln. Beide Salze fallen aus mehr oder weniger saurer Lösung anscheinend verschiedenartig aus und zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösungen sehr leicht. *β-Picolinchloroplatinat*, $(C_6H_7N . HCl)_2 . PtCl_4$, fällt in orangegelben, bei 214° schmelzenden Nadeln aus. Messungen von Hjortdahl an Krystallen dieses Salzes stimmten mit den von Groth (2) für das Platinsalz des Baeyer'schen (3), aus Acroleïnammoniak erhaltenen Picolins so nahe überein (4), dafs Hesekiel die letztere Base gleichfalls als β-Picolin betrachtet, statt sie wie Weidel (5) als *γ-Picolin* anzusehen. Aus salzs. Lösung des β-Picolins fällt Quecksilbercyanür einen pulverigen, später Nädelchen bildenden Niederschlag. — Durch 16 bis 20 stündiges Erhitzen von *Paraldehyd* mit *Acetamid* (3 Thln.) und Phosphorsäureanhydrid (2 Thln.) unter Druck auf 160° erhielt Hesekiel ein *Methyl-*

(1) Vgl. auch Weidel, JB. f. 1879, 653, 998. — (2) Vgl. Baeyer, JB. f. 1869, 706. — (3) Daselbst. — (4) Vgl. dagegen Weidel, JB. f. 1879, 657. — (5) Daselbst.

äthylpyridin vom Siedepunkt 175 bis 179°, dessen *Platindoppelsalz,* $(C_8H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, in schönen, anscheinend rhombischen, dunkel orangegelben Tafeln krystallisirte und wie das Salz des von Dürkopf (1) als ein Methyläthylpyridin erkannten *Aldehydcollidins* bei 180° schmolz. Hiernach sieht Ersterer diese beiden *Collidine* als identisch an. Das *Goldsalz,* $C_8H_{11}N . HCl . AuCl_3$, zeigte die von Herzig (2) angeführten Eigenschaften. Das *Pikrat,* $C_8H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, stellt sehr schöne, grünlichgelbe, bei 157° unzersetzt schmelzende Tafeln vor. — Werden *Propionaldehyd, Acetamid* und Phosphorsäureanhydrid in ähnlicher Weise längere Zeit auf 190° erhitzt, so entsteht *Parvolin,* $C_9H_{13}N$ (3), neben einer namhaften Menge eines zwischen 200 bis 210° siedenden basischen Productes. Das erhaltene Parvolin siedete bei 196 bis 200°. Sein *Chloroplatinat,* $(C_9H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildete bei 251°, ohne zu schmelzen, sich schwärzende Nädelchen, das *Pikrat* schöne, große, gelbe Tafeln. — Wird *β-Pipecolin* (4) mit Methylalkohol und etwas überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so läſst sich durch Destillation mit Kalilauge nur unverändertes β-Pipecolin gewinnen. Versetzt man die rückständige Lösung mit festem Aetzkali, so scheidet sich *Monomethyl-β-pipecolinmethyljodid,* $C_6H_{12}(CH_3)N . CH_3J$, krystallinisch aus. Dasselbe erscheint aus Aceton in weiſsen, bei 192,5° schmelzenden Nadeln. Durch längeres Behandeln der Verbindung mit Chlorsilber sowie Versetzen des Filtrates mit Salzsäure und Platinchlorid resultirt das *Chloroplatinat,* $(C_7H_{15}N . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, des *Chlormethylats* als hellorangefarbiger krystallinischer Niederschlag, welcher schwer von Wasser, nicht von Aether und Alkohol gelöst wird, bei 226° braun und bei 234° schwarz wird.

W. Epstein (5) hat zufolge einer vorläufigen Mittheilung auf synthetischem Wege ein *Lutidin* vom Siedepunkt 145 bis 146° erhalten, welches von dem von Hantzsch (6) aus

(1) Dieser JB. S. 823 ff. — (2) JB. f. 1881, 334. — (3) Vgl. Waage, JB. f. 1883, 949; Parvolin aus Propionaldehydammoniak. — (4) Hesekiel, dieser JB.: Alkaloïde (Methylpiperidin). — (5) Ber. 1885, 883. — (6) JB. f. 1882, 496.

Lutidintricarbonsäure und später (1) aus Pseudolutidostyril erhaltenen o-p-Dimethylpyridin (Siedepunkt 154 bis 155°) und von dem durch Ladenburg und Roth (2) im käuflichen Picolin nachgewiesenen Lutidin vom Siedep. 142 bis 143° verschieden ist. Das *Chloroplatinat* des obigen Lutidins schmilzt bei 216°, das *Golddoppelsalz* bei 119°, das *Pikrat* bei 161°, das *Dichromat* bei 92°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* sintert bei 152° zusammen und schmilzt bei 155°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht *Isocinchomeronsäure* (3).

A. Ladenburg und C. F. Roth (4) machten Studien über das käufliche *Picolin*. Die daraus durch Rectification gewonnenen Fractionen von den Siedepunkten 132 bis 135° resp. 139 bis 142°, welche Sie nach Weidel's (5) Vorgange als α- und *β-Picolin (-Methylpyridin)* bezeichnen, reducirten Dieselben in siedender absolut-alkoholischer Lösung mit viel überschüssigem Natrium. Das durch Destillation unter Wasserzusatz Uebergegangene wurde mit Salzsäure neutralisirt, nach Verjagen des Alkohols zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Chlorhydrat, welches sich beim α-Picolin (6) in fast theoretischer, beim β-Derivat in weniger guter Ausbeute ergab, wurde mit Kalilauge zerlegt. Die frei gemachte α-Base lieferte bei der Rectification eine von 119 bis 122° übergehende Hauptfraction mit Piperidingeruch, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löste. Behufs weiterer Reinigung wurde die Base durch tropfenweisen Zusatz von überschüssigem Schwefelkohlenstoff in der Kälte am Rückflufskühler in die *Thiocarbaminsäureverbindung* übergeführt. Das durch Waschen der Krystallmasse mit Aether und Umkrystallisiren aus solchem sich zunächst ergebende *α-Methylpiperylthiocarbaminsäure-α-Methylpiperidin*, $CS(NC_6H_{12})SHNHC_5H_9(CH_3)$, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es sublimirt und schmilzt unzersetzt vollständig bei 118°. Das aus demselben durch successive Behandlung mit Salzsäure und Kaliumhydrat gewonnene *α-Methylpiperidin*,

(1) JB. f. 1884, 634. — (2) Diese Seite. — (3) JB. f. 1881, 909. — (4) Ber. 1885, 47. — (5) JB. f. 1879, 653, 998. — (6) JB. f. 1884, 1365.

erhalten, bildet das Lutidin eine bei 142 bis 143° siedende, dem Pfefferminzöl ähnlich riechende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9545, bezogen auf Wasser von 0°. Es löst sich leichter in kaltem als in heifsem Wasser. Die durch Oxydation desselben entstehende Säure ergab ein leicht lösliches Kupfer- und Bleisalz, dagegen ein schwer lösliches Silbersalz, und erwies sich in der Folge als eine *Pyridindicarbonsäure*, $C_5H_3N(COOH)_2$, und zwar als anscheinend mit der von Dewar (1) erhaltenen identisch. Daraus folgt, dafs jenes Lutidin nicht ein Monoäthyl- sondern ein *Dimethylpyridin* ist. Die Pyridindicarbonsäure löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem nicht leicht, in kaltem Alkohol schwer, in kochendem leicht, in Aether schwer. Sie schmilzt bei 225 bis 226° unter Zersetzung in Pyridin und Kohlensäure. Das ziemlich leicht lösliche *Calciumsalz* ($+ 2 H_2O$) krystallisirt in mikrokrystallinischen Prismen. Aus stark salzsaurer Lösung schiefst bei grofsem Ueberschufs von Platinchlorid ein leicht lösliches *Doppelsalz* in derben Prismen an, welches Wasser schnell zersetzt. Die Methylgruppen in der Säure nehmen wahrscheinlich beide die α-Stellung ein. — Nach Vorstehendem enthält das sog. *Picolin* aus Thieröl α- und β-Monomethylpyridin neben ($\alpha\alpha'$- ?) Dimethylpyridin (Lutidin). Letzteres ergiebt bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung eine wie die Piperidine riechende, flüssige Base vom Siedepunkt 127 bis 130°, die sich in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether löst. Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von 4° beträgt 0,8492. — Dieselben (2) berichteten ferner über ein weiteres *Lutidin*, welches Sie aus den von 160 bis 180° siedenden *Thierölbasen* durch fractionirte Destillation u. s. w. gewannen. Die Fraction 158 bis 160° liefs aus stark salzsaurer Lösung auf Zusatz von *Quecksilber*chlorid das Doppelsalz, $C_7H_9N . HCl . 2 HgCl_2 . {}^1/_2 H_2O$, des erwähnten Lutidins als flockigen farblosen Niederschlag ausfallen. Das in heifsem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer lösliche Salz krystallisirt aus solchem in langen weifsen, bei 130° schmelzenden Na-

(1) JB. f. 1871, 754. — (2) Ber. 1885, 913.

deln. Die freie Base ist eine scharf riechende, bei 157° siedende, in etwa 5 Thln. kaltem, schwerer in heifsem Wasser lösliche Flüssigkeit. Sie wird in jedem Verhältnisse von Aether und Alkohol aufgenommen und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Das spec. Gewicht ist 0,9503 bei 0° bezogen auf Wasser von 4°. Mit concentrirter Salzsäure oder Benzoylchlorid färbt sich die Base unterschiedlich von den Picolinen nicht roth. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$, scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung in gelben Prismen bis Tafeln aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Die Blättchen bis kurzen stumpfen Prismen des *Golddoppelsalzes*, $C_7H_9N . HCl . AuCl_3$, lösen sich schwer in heifsem, leichter in salzsäurehaltigem Wasser. Bei der Oxydation dieses Lutidins mit 3 Thln. Kaliumpermanganat in kochender, neutraler, 3-procentiger Flüssigkeit entstand eine Pyridindicarbonsäure *(α-Lutidinsäure)*, welche vermöge ihres krystallinischen *Silbersalzes* gereinigt wurde. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen farblosen Blättchen, löst sich ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und schmilzt bei 235°. Ladenburg und Roth halten sie für *α-γ-Pyridindicarbonsäure*, identisch mit Böttinger's (1) Pyridindicarbonsäure. Das *Calciumsalz*, $C_7H_3CaNO_4 . H_2O$, bildet ziemlich schwer lösliche Schüppchen, die bei 140 bis 150° nur $^1/_2$ Mol. und bei etwa 210° erst alles Wasser abgeben. Das *Kupfersalz* fällt in der Hitze als mattblauer, bei längerem Kochen krystallinisch werdender Niederschlag aus. Das *Bleisalz* ist ein schwerer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* läfst sich aus Wasser krystallisiren. Beim Erhitzen der Säure im Wasserstoffstrome auf 245° spaltet sie sich in Kohlensäure und γ-Pyridinmonocarbonsäure (Isonicotinsäure). Das aus dem vorliegenden *α-γ-Lutidin* durch Reduction mit Natrium in concentrirter heifser alkoholischer Lösung entstehende *α-γ-Hydrolutidin* löst sich leicht in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol und siedet bei 140 bis 142°. Es besitzt bei 0° ein specifisches

(1) JB. f. 1881, 753.

Gewicht von 0,8615. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich ohne Wärmeentbindung, mit Benzoylchlorid ergiebt es unter starker Erhitzung eine krystallinische, in Alkohol leicht, in Aether mäſsig leicht lösliche Verbindung. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_{15}N . HCl$, stellt farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 235° schmelzende Nadeln vor. Das *Bromhydrat*, $C_7H_{15}N . HBr$, bildet kurze, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Pikrat* ist leicht löslich und krystallinisch, das *Goldsalz* bleibt ölig, das *Platinsalz*, $(C_7H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in hellgelben Nadeln, die leichter von salzsäurehaltigem als von reinem Wasser aufgenommen werden. Aus den höher (über 170°) siedenden Fractionen der Thierölbasen lieſs sich *Naphtalin* abscheiden. Ladenburg schlägt vor, die mit dem Piperidin homologen Basen, statt wie seither *Methyl-*, *Dimethylpiperidin* oder *Hydropicolin* u. s. w., jetzt *Pipecolin*, *Lupetidin*, *Copellidin* u. s. w. zu benennen. — Ein drittes *Lutidin* (1) erhielten A. Ladenburg und C. F. Roth (2) aus der Fraction 174 bis 176° der Thierölbasen durch Fällen aus stark salzs. Lösung mit Platinchlorid. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt aus stark salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, Nädelchen bis Täfelchen oder Prismen vor. Bei etwa 200° bräunt es sich und zersetzt sich dann allmählich. Die daraus abgeschiedene freie Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und zeigt den Geruch der Lutidine. Sie löst sich in kaltem Wasser nicht leicht, in warmem noch schwerer, in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform fast in jedem Verhältnisse. Der Siedepunkt liegt zwischen 174 und 176°. Die Dampfdichte ist 0,9861 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°. Mit concentrirter Salzsäure erzeugt die Base sofort einen aus farblosen Nädelchen bestehenden Niederschlag des *Chlorhydrats*, welcher sich in überschüssiger Salzsäure wieder löst. Wasser löst das Salz sehr leicht. Das in analoger Weise zu erhaltende *Bromhydrat* bildet schwerer lösliche Nadeln, die bei 200° zusammensintern und bei 230° zu verkohlen beginnen. Das *Pikrat* und das *Ferrocyanat* sind nicht schwer lös-

(1) Siehe oben. — (2) Ber. 1885, 1590.

lich. Das *Golddoppelsalz* ist seiner großen Zersetzlichkeit wegen nicht isolirbar. Kaliumpermanganat scheint die Base größtentheils zu zerstören. Es entsteht nur wenig einer leicht löslichen, in farblosen Nadeln krystallisirenden Säure, welche ein blaues, schwerlösliches Kupfersalz bildet. — Bezüglich des oben besprochenen α-γ-Lutidins bemerken Dieselben noch, daſs dasselbe mit dem von Hantzsch (1) synthetisch dargestellten identisch ist, welches Dieser schon für eine α-γ-Verbindung erklärt hatte. Das *Pikrat* der Base stellt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 179° vor. Das *Chloroplatinat* schmilzt nicht, wie in der vorigen Abhandlung angegeben worden war, bei 230°, sondern bei 219 bis 220° (Hantzsch hatte 216 bis 217° angegeben).

R. Michael (2) gelangte durch Modificirung der bekannten (3) Vorschrift zur Darstellung von *Pyridinderivaten* resp. Hydroverbindungen von solchen, nämlich : 1 Mol. Ammoniak, 2 Mol. *Acetessigäther* und 1 Mol. eines Aldehydes, in die folgende : 1 Mol. Ammoniak, 1 Mol. Acetessigäther und 2 Mol. Aldehyd direct zu Pyridinabkömmlingen, ohne vorherige Bildung von Hydrokörpern. Wendet man Acetaldehyd an, so resultirt ein *Lutidinmonocarbonsäure-Aethyläther*, $C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$, welcher als β-Carbonsäureäther des α-γ-Lutidins erkannt wurde. Bei der Reaction erhitzt sich das obige Gemisch stark. Zuletzt wird noch längere Zeit auf 100° erwärmt, sodann das noch heiſse Reactionsproduct durch Wasserdampf von flüchtigen Verbindungen befreit, in Aether gelöst, mit kohlens. Kalium getrocknet und fractionirt destillirt. Der Körper siedet bei 246 bis 247° (uncorrigirt). Er ist frisch bereitet ein farbloses Oel, welches sich leicht und unverändert in verdünnten Mineralsäuren löst, mit Jodmethyl nicht reagirt. Das *Chloroplatinat*, $[C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2C_2H_5) . HCl]_2 . PtCl_4$, fällt aus einer salzsauren Lösung des Aethers auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid als braungelbes krystallinisches Pulver aus. Es krystallisirt in

(1) JB. f. 1882, 496; f. 1884, 634. — (2) Ber. 1885, 2020. — (3) Hantzsch, JB. f. 1882, 491.

dünnen, spieſsförmigen, schwer in starkem Alkohol und in Wasser, leicht in heiſsem, stark verdünntem Alkohol löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 191° (unter Zersetzung). Bei längerem Erwärmen mit alkoholischem Kali geht der Lutidincarbonsäureäther in das Kaliumsalz der *Lutidinmonocarbonsäure*, $C_5H_2N(CH_3)_2(COOH)$, über. Zur Isolirung der letzteren schüttelt man nach Verjagung des Alkohols mit Aether aus, verdampft die rückständige wässerige Lösung mit Salzsäure zur Trockne, kocht mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt dessen Verdampfrückstand aus wenig Wasser um. Das derart in groſsen, leicht löslichen Prismen oder Tafeln sich ergebende wasserfreie, luftbeständige *Chlorhydrat*, $C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2H) . HCl$, vom Schmelzpunkt 166° zerlegt man in heiſser wässeriger Lösung mit Silberoxyd und läſst das zur Syrupconsistenz eingeengte Filtrat über Schwefelsäure krystallisiren. Es scheidet sich alsdann die freie Säure in klaren luftbeständigen Prismen mit 2 Mol. Wasser ab. Sie ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der Collidinmonocarbonsäure (1), nur ist jene noch leichter in Wasser und Alkohol löslich und bildet fast ausschlieſslich schlecht krystallisirende, wenig charakteristische Salze. Auch die Schmelzpunkte der beiden Säuren wie ihrer Chlorhydrate differiren nur um wenige Grade von einander. Das Chlorhydrat der Lutidincarbonsäure liefert ein in rothgelben Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat*, $[C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2H) . HCl]_2 . PtCl_4$, welches mäſsig leicht löslich ist, 2 Mol. Wasser enthält und bei 216° schmilzt. Bei der Destillation des lutidincarbons. Kaliums mit 2 Thln. Aetzkalk im Wasserstoffstrome resultirt *α-γ-Lutidin* (2). Neutralisirt man die verdünnte wässerige Lösung des Chlorhydrats der obigen Lutidinmonocarbonsäure mit Kali und erwärmt mit der berechneten Menge übermangans. Kaliums, so entsteht (Cinchomeronsäure (3)) *Carbocinchomeronsäure*, $C_5H_2N_{[1]}(COOH)_{3[2,3,4]}$. Die Säure krystallisirte mit $1^1/_2$ Mol. Wasser und zersetzte sich bei

(1) JB. f. 1884, 1187. — (2) Hantzsch, JB. f. 1882, 496; f. 1884, 634; Ladenburg und Roth, dieser JB. S. 823, 826. — (3) Hoogewerf und v. Dorp, JB. f. 1881, 754.

längerem Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und Cinchomeronsäure. Durch dieses Oxydationsergebnifs ist erwiesen, dafs in der *Lutidinmonocarbonsäure* in der That das (aus dem Acetessigäther stammende) Carboxyl zum Stickstoff in β-Position steht.

A. Ladenburg (1) hat die aus *Pyridinäthyljodid* beim Erhitzen auf 290° entstehenden basischen Producte untersucht. Dieselben bestehen der Hauptmenge nach aus *α-Aethylpyridin*, ferner aus *γ-Aethylpyridin* und sehr wenig *α-γ-Diäthylpyridin*. — Das bei 150° siedende *α-Aethylpyridin*, $C_5H_4(C_2H_5)N$, (früher (2) γ- genannt) läfst sich aus dem Basengemische durch fractionirte Destillation fast rein abscheiden. Das *Platinsalz* ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 168 bis 170°. Das *Pikrat* schmilzt bei etwa 110°. Das *weins. Salz* ist ein krystallinischer, aus Alkohol in schönen Krystallen erscheinender, das *Molybdat* ein schwerer, schwach krystallinischer Niederschlag. Bei der Oxydation (2) der, noch durch γ-Base verunreinigten Base entstand aufser Isonicotinsäure (γ-Pyridinmonocarbonsäure) auch, und zwar in bedeutend überwiegender Menge Picolinsäure (α-Pyridinmonocarbonsäure). Bei der Reduction mit Alkohol und Natrium geht das α-Aethylpyridin in *α-Aethylpiperidin* (früher (3) mit γ- bezeichnet) über. Dieses hat bei 0° das spec. Gewicht 0,8674. Sein *Platinsalz* schmilzt bei 178°. — Das γ-Aethylpyridin wird aus der von 165 bis 170° übergehenden Fraction durch Fällen aus stark salzsaurer Lösung mit Ferrocyankalium und Zerlegen des Niederschlages mit Kali als widrig riechende, in Wasser schwer lösliche, bei 164 bis 166° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9522 bei 0° und 0,9358 bei 20° erhalten. Die Base gleicht dem α-Derivate in ihren Reactionen, nur wird sie, unterschiedlich von jenem, aus salzs. Lösung durch Ferrocyankalium gefällt. Das *Platinsalz*, $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus solchem in gut ausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 208°. Das *Chloraurat* stellt schöne, goldgelbe, glänzende, bei 138° schmelzende Prismen, das *Pikrat* dünne gelbe, bei 163° schmel-

(1) Ber. 1885, 2961. — (2) JB. f. 1883, 669 f. — (3) JB. f. 1884, 1365.

zende Nadeln vor. Die aus dem umkrystallisirten Platinsalze wieder abgeschiedene Base ergab bei der Oxydation nur Isonicotinsäure (γ-Pyridinmonocarbonsäure). Die nur unter ganz besonderen Bedingungen vollständig gelingende Reduction des γ-Aethylpyridins mit Natrium und Alkohol führt zum *γ-Aethylpiperidin*, $C_7H_{15}N$. Dieses siedet bei 156 bis 158°, riecht unangenehm und an Piperidin erinnernd, löst sich schwer in Wasser und zwar leichter in der Kälte als in der Hitze. Das spec. Gewicht beträgt 0,8759 bei 0°. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_{15}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in gelben, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 173 bis 174°. Das ölig ausfallende, aber rasch krystallinisch erstarrende *Goldsalz*, $C_7H_{15}N . HCl . AuCl_3$, löst sich schwer in kaltem Wasser, erscheint aus heifsem in schönen, goldgelben, bei 105° schmelzenden Blättern. — Das *α-γ-Diäthylpyridin*, $C_5H_3(C_2H_5)_2N$, läfst sich aus dem Reactionsgemische nur beim Arbeiten mit gröfseren Mengen durch Fractioniren abscheiden. Die noch durch eine isomere Verbindung verunreinigte Base siedete bei 187 bis 188°, löste sich schwer in Wasser und roch unangenehm. Bei der Oxydation ergab die Base α-Lutidinsäure (α-γ-Pyridindicarbonsäure) (1).

Derselbe (2) hat die Untersuchung der aus *Pyridinpropyljodür* und *-isopropyljodür* durch Erhitzen auf 290° entstehenden *Propylpyridine* (3) fortgesetzt. Die frühere Angabe, dafs die beim Erhitzen jedes der *Pyridinammoniumjodüre* stets gleichzeitig erhaltenen zwei isomeren (α- und γ-)Propylpyridine bei der Oxydation beide γ-Pyridincarbonsäure liefern und die höher siedende daneben noch etwas Picolinsäure, ist auf eine noch nicht genügende Trennung jener Basen zurückzuführen. Eine solche wurde jetzt durch Darstellung und wiederholtes Umkrystallisiren der Platindoppelsalze erreicht. Die niedriger siedenden Basen ergaben jetzt bei der Oxydation nur Picolinsäure, die höher siedenden nur Isonicotinsäure. Entgegen den früheren

(1) Ladenburg und Roth, dieser JB. S. 824. — (2) Ber. 1885, 1587. — (3) JB. f. 1884, 651, 1365.

Angaben Desselben gehören also jene der α-, diese der γ-Reihe an. Keine der beiden Basen der α-Reihe war identisch mit dem *Conyrin*, welches doch in Folge seines Ueberganges durch Oxydation in Picolinsäure als α-Propyl- oder α-Isopropylpyridin aufzufassen ist, doch sind die beiden aus Pyridinpropyl- und -isopropyljodür erhaltenen α-Basen unter einander identisch. Sie sieden bei 158 bis 159,5°, die *Platinsalze* schmelzen bei 169 bis 170°. Die hydrürten α-Basen (α-Piperidinbasen) sieden bei 159,5 bis 160°. Von ihren Salzen schmelzen die *Chlorhydrate* bei 208 resp. 210°, die *Chloroplatinate* bei 193 bis 193,5°, die *Bromhydrate* bei 230 resp. 233°, die *Jodhydrate* bei 242 bis 243°, die *Jodcadmiumdoppelsalze* bei 132 bis 133°. Die entsprechenden γ-Basen sieden bei 176 bis 180°, ihre *Chloroplatinate* schmelzen bei 203 bis 204°. Auch nach der von Hjortdahl angestellten krystallographischen Vergleichung sind die hydrirten α-Basen identisch. Die Platindoppelsalze derselben bilden monokline Prismen mit dem Achsenverhältniſs a : b : c = 0,9769 : 1 : 1,3848. Die gleichfalls monoklinen Jodcadmiumdoppelsalze zeigen das Achsenverhältniſs a : b : c = 2,0289 : 1 : 1,0054. Ladenburg sieht jene α-Pyridinbasen als *α-Isopropylpyridin*, das *Conyrin* als *α-Propylpyridin* und das *Coniin* als *α-Propylpiperidin* an. α-Isopropylpyridin entstand auch beim Erhitzen von *Pyridinallyljodür* oder *-bromür* statt des erwarteten *α-Allylpyridins*; Zusatz von Jodsäure änderte hierin nichts.

Die Abhandlung von H. Weidel und B. Pick (1) über Verbindungen aus dem *animalischen Theer (Collidin)* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

A. Hantzsch (3) hat nach Feststellung der Constitution der *synthetischen eigentlichen Pyridinderivate* (4) auch Versuche in dieser Richtung über die aus 2 Mol. *Acetessigäther*, 1 Mol. eines Aldehydes und 1 Mol. Ammoniak zunächst resultirenden, zwei Atome Wasserstoff mehr als die eigentlichen Pyridinderivate enthaltenden, Condensationsproducte *(Hydropyridinderivate)*

(1) JB. f. 1884, 650. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 972. — (3) Ber. 1885, 2579. — (4) Dieser JB. S. 815.

angestellt. Daſs in dem zuerst entdeckten Vertreter diese Körperklasse, dem *Dihydrocollidindicarbonsäureäther*, welchem früher (1) die Formel $CH_3C \equiv [=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N-CH(CH_3)-CH(CO_2C_2H_5)-]$ zugeschrieben wurde und welcher nicht wie die anderen Imidverbindungen sich methyliren, in eine Nitroso- oder Acetylverbindung überführen läſst, trotzdem die Imidogruppe enthalten ist, beweist die Darstellung von methylirtem Dihydrocollidindicarbonsäureäthyläther von Seiten Kuckert's (2) durch Einwirkung von Methylamin auf Acetessigäther und Condensation des Productes mit Paraldehyd in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure. Derselbe Körper entsteht in geringer Menge nach Hantzsch neben viel nicht krystallisirenden zähen Massen durch Reaction von *Methylamin* auf ein Gemisch von *Aldehyd* und *Acetessigäther* in berechneten Mengen. Obigen Hydroäthern legt Derselbe die allgemeine Formel $X-CH=[-C(CO_2C_2H_5)=C(CH_3)-NH-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-]$ bei. Der durch Einwirkung von Salzsäure auf Dihydrocollidindicarbonsäureäther neben Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$, entstehende und schon früher als ein *Keton* angesprochene Körper $C_8H_{12}O$ reagirt thatsächlich nach Art der Ketone mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin. Der im ersteren Falle sich bildende Körper krystallisirt schwierig, während im letzteren Falle nach mehrstündigem Kochen aus dem Aetherauszuge eine schön krystallisirende Oxyimidoverbindung $C_8H_{12}(NOH)$ vom Schmelzpunkt 76° resultirt. Hantzsch nimmt an, daſs jenes Keton aus einem zunächst entstandenen Isomeren $CH_3-CH=[-CH=C(CH_3)-O-C(CH_3)=CH-]$ unter dem Einflusse der Salzsäure durch Uebergang der äthylenoxydartigen Bindung des Sauerstoffs in die ketonartige gebildet werde. Während, wie bereits erwähnt wurde, bei der Reaction von Methylamin auf Acetessigäther und Acetaldehyd in alkoholischer Lösung neben wenig methylirtem Hydroäther ein dicker, nicht krystallisirender Syrup resultirt, ergeben sich bei Anwendung von *Benzaldehyd* statt des Acetaldehyds bei längerem Stehen des gebildeten Syrups lange, weiſse, in kaltem Alkohol

(1) Hantzsch, JB. f. 1882, 491. — (2) Dieser JB.; Säuren der Fettreihe.

und Aether schwer lösliche, bei 152 bis 153^0 schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_6$. Dieser Körper entsteht nicht bei Fortlassung des Methylamins, auch nicht in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wohl aber bei Ersatz jenes Amines durch Aethyl- oder Allylamin. Hantzsch sieht die Verbindung als *Benzylidendiacetessigäther*, $C_6H_5CH=[-CH(CO_2C_2H_5)-CO(CH_3)]_2$, an, da sie ein (bei etwa 159^0 schmelzendes) Bromderivat, $C_{19}H_{23}BrO_6$, allerdings nur in geringer Menge ergiebt. Neben diesem Aether entsteht stets eine demselben sehr ähnelnde Substanz, $C_{19}H_{22}O_5$, die wegen ihrer großen Löslichkeit in fast allen Solventien in den Mutterlaugen verbleibt und denselben durch siedendes Ligroïn partiell entzogen werden kann. Sie krystallisirt daraus beim Verdunsten in großen, glänzenden, bei 87 bis 88^0 schmelzenden Prismen. Leichter erhält man die Verbindung durch Ausschütteln der durch Aether verdünnten Mutterlaugen mit starker Salzsäure, wobei die sich verdickende saure Schicht nach längerem Stehen an der Luft den Körper als halbfeste, leicht zu reinigende Masse abscheidet. Hantzsch nennt die Verbindung wegen ihrer Beziehungen zu der vorigen *Dehydrobenzylidendiacetessigäther*, $(C_6H_5)CH=[-C(CO_2C_2H_5)=C(CH_3)-O-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-]$. Beide Substanzen scheinen nur schwer faßbare Umsetzungsproducte zu geben. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte unverändert, beim Erhitzen treten Kohlensäure und Alkohol auf. Alkoholisches Kali löst sie in der Kälte gleichfalls ohne Veränderung, während in der Hitze Zersetzung eintritt. Für sich erhitzt verwandelt sich der Benzylidendiacetessigäther unter Abgabe von Kohlensäure und Alkohol in ein dickes, unter Zersetzung siedendes Oel. Beide Aether können durch Einwirkung von Ammoniak unter keinen Umständen in Hydropyridinderivate verwandelt werden. — Engelmann erhielt bei der versuchten Synthese von Pyridinderivaten unter Ersatz des Acetdurch *Benzoylessigäther* statt des zu erwartenden *Diphenylpicolinhydrodicarbonsäureäthers* ausschließlich *Aethylidendibenzoylessigäther*, $CH_3CH=[CH(COC_6H_5)(CO_2C_2H_5)]_2$, der sich durch

Einwirkung von Ammoniak nicht in ein Pyridinderivat überführen läfst.

Nach Demselben (1) geht *Hydrocollidindicarbonsäure-Aethyläther* schon beim Erhitzen mit der berechneten Menge Schwefel fast quantitativ in *Collidindicarbonsäure-Aethyläther* über, während der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entweicht.

C. Dürkopf (2) machte weitere Mittheilungen über die Reduction (3) sowie über die Oxydation des *Aldehydcollidins*, $C_8H_{11}N$. Um das *Aldehydcollidinhexahydrür* (3), $C_8H_{17}N$, völlig rein zu erhalten, führt man das in der früher angegebenen Weise bereitete Product durch Lösen des Chlorhydrats in Wasser und Zusatz von salpetrigs. Natrium in der Wärme in die *Nitrosoverbindung* über, welche unter einem Druck von 80 mm bei 166 bis 168° siedet, zerlegt dieselbe mit Salzsäure und das so erhaltene Chlorhydrat mit Natronlauge. Die sodann mit Wasserdampf destillirte Base siedet bei 162 bis 164°. Nach Ladenburg's (4) Nomenclatur für die, dem Piperidin homologen Basen kommt der hydrürten Base auch der Name *Copellidin* zu. Der Körper ist eine farblose, ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von stechend ammoniakalischem Geruche. Wasser löst es fast nicht. Die physiologische Wirkung ähnelt der des (isomeren) Coniins, ist aber viel schwächer. Das spec. Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen ist, 0,8653 bei 0° und 0,8546 bei 15°. Die Base ist einsäurig und giebt gut krystallisirende *Salze*. Die farblosen Nadeln des bei 171° schmelzenden *Chlorhydrats*, $C_8H_{17}N . HCl$, sind nur wenig hygroskopisch und leicht in Wasser löslich. Das *Bromhydrat*, $C_8H_{17}N . HBr$, bildet büschelförmige, nicht hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, das *Jodhydrat*, $C_8H_{17}N . HJ$, eine strahlig-krystallinische Masse, die sich bald durch Jodausscheidung rothbräunlich färbt. Das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{17}O . HCl . AuCl_3$, stellt schöne, anscheinend quadratische Säulen vor, welche heifses Wasser leicht

(1) Ber. 1885, 2579 (2). — (2) Ber. 1885, 920. — (3) JB. f. 1884, 657. — (4) Dieser JB. S. 825.

löst und die bei 105° schmelzen. Das *Chloroplatinat,* $(C_8H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser und Alkohol, in welchen es sich leicht löst, in schönen gelben, bei 145 bis 147° schmelzenden Nadeln. Die durch Erwärmen des *Copellidins* mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° entstehende flüssige *Acetylverbindung,* $C_8H_{16}N(CH_3CO)$, siedet unzersetzt bei 254°, reagirt neutral, riecht ähnlich wie Nicotin und besitzt, bezogen auf Wasser von + 4°, bei 0° das spec. Gewicht 0,9787, bei 21° ein solches von 0,9660. Das Copellidin reagirt auch mit Benzoylchlorid. Bei Zusatz von Jodmethyl zu einer Methylalkohollösung der Base schied sich *Dimethylcopellidiniumjodid*, $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$, in schönen weifsen Nadeln ab, deren Menge beim Stehenlassen noch zunahm. Aether löst dieselben nicht, wohl aber Wasser, Natronlauge fällt sie wieder aus. Zur Reinigung löst man sie in Alkohol und scheidet sie durch Aether wieder ab. Sie schmelzen bei 267 bis 268°. Das Filtrat von der Darstellung jener Nadeln wurde durch Verdampfen von Methylalkohol und Methyljodid befreit, sodann mit Kalilauge und Wasserdampf destillirt. Das so resultirende *Methylcopellidin,* $C_8H_{16}N(CH_3)$, ist ein bei 164 bis 165° siedendes, farbloses, stark alkalisches, in Wasser schwer lösliches Oel, welches auf Wasser von 4° bezogen bei 0° das spec. Gewicht 0,8519 und bei 13° ein solches von 0,8440 zeigt. Die Base hat grofse Aehnlichkeit mit dem Collidin. Sie hat den stechenden Geruch des Hexahydrürs verloren und den der Pyridinbasen angenommen. Mit Jodmethyl vereinigt sie sich mit explosionsartiger Heftigkeit zum Dimethylcopellidiniumjodid. Auch die *Salze* dieser Base verhalten sich denen des Collidins ähnlich, indem sie schwer krystallisiren. Das *Bromhydrat*, $C_8H_{16}N(CH_3).HBr$, bildet weifse, zu Warzen vereinigte, bei 151° schmelzende Nadeln. Das *Chlorhydrat,* $C_8H_{16}N(CH_3).HCl$, krystallisirt zwar, ist aber sehr hygroskopisch. Das *Gold-* und das *Platindoppelsalz* krystallisiren nicht. Das *Pikrat* stellt schöne gelbe, bei 112° schmelzende Nadeln vor. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein krystallinisches Salz. — Beim Schütteln mit Chlorsilber geht das Dimethylcopellidiniumjodid in das betreffende *Chlorid* über, welches

auf Platinchloridzusatz schöne gelbe, bei 254° verkohlende Oktaëder des *Chloroplatinats*, $[C_8H_{16}(CH_3)N . CH_3Cl]_2 . PtCl_4$, ergiebt. Das *Quecksilberdoppelsalz*, $[C_8H_{16}(CH_3)N . CH_3Cl]_2 . HgCl_2$, stellt schöne weiſse Nadeln vor. Die durch Silberoxyd aus dem Dimethylcopellidiniumjodide abgeschiedene Ammoniumhydroxydbase zersetzt sich bei der Destillation in trockenem Zustande in *Dimethylcopellidin*, $C_8H_{15}(CH_3)NCH_3$ und Wasser. Das Dimethylcopellidin destillirt mit Wasserdämpfen, löst sich wenig in Wasser, siedet bei 171 bis 173°. Es ist eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von trimethylaminartigem Geruch, deren spec. Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, bei 25° zu 0,7816 gefunden wurde. Das *Golddoppelsalz* bildet schöne gelbe Nadeln oder, nämlich nach dem Umkrystallisiren aus heiſsem, salzsäurehaltigem Wasser, wobei schon nach 24stündigem Stehen metallisches Gold auftritt, glänzende Blättchen. Wasser, Alkohol und Aether nehmen das Salz sehr leicht auf. Das *Chloroplatinat*, $[C_8H_{15}(CH_3)N(CH_3) . HCl]_2 . PtCl_4$, stellt gelbe, seidenglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln vor, die bei 93° schmelzen. Mit Jodmethyl erzeugt das Dimethylcopellidin schon in der Kälte *Trimethylcopellidiniumjodid*. — Kaliumpermanganat wirkt in der Siedehitze sehr heftig auf Aldehydcollidin ein, wobei der gröſste Theil des letzteren total verbrannt wird, aber auch eine Pyridincarbonsäure in geringer Menge entsteht. Läſst man eine 2procentige Permanganatlösung in der Kälte einwirken, so entsteht eine *Methylpyridinmonocarbonsäure*, $C_5H_3(CH_3)(COOH)N$, deren *Silbersalz* in Wasser schwer löslich ist. Die selbst in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Säure krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 194 bis 196° (Vgl. S. 836). Demnach wäre das vorliegende *Collidin* (Aldehydcollidin) als ein *Methyläthylpyridin* aufzufassen. — Zur Reindarstellung der soeben erwähnten *Methylpyridinmonocarbonsäure* verfährt Derselbe (1) auf Grund einer weiteren Mittheilung folgendermaſsen. Man erwärmt die wässerige Lösung der Säure mit essigs. Kupfer auf dem Wasserbade, zerlegt das sich krystallinisch ausscheidende, blaugrüne

(1) Ber. 1885, 3432.

Kupfersalz $[(C_7H_6NO_2)_2Cu]_2 . (C_2H_3O_2)_2Cu$ nach dem Waschen mit Wasser, worin dasselbe unlöslich ist, durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein. Da die sich jetzt ausscheidenden Krystalle der Säure noch kalihaltig waren, so wurde letzteres mit Platinchlorid abgeschieden. Das Filtrat ergab später schöne gelbe Nadeln des *Chloroplatinats* $(C_7H_7O_2N . HCl)_2 . PtCl_4$ der Säure, welches durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Einengen das *Chlorhydrat* $C_7H_7O_2N . HCl$ in Nadeln lieferte, die Wasser sehr leicht löste. Das Salz wurde mit Silberoxyd zerlegt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die resultirenden weifsen Nadeln der Methylpyridinmonocarbonsäure schmolzen bei 207°. Das *Golddoppelsalz* löst sich mäfsig in Wasser und erscheint daraus in langen, gelben, bei etwa 202° schmelzenden Nadeln. Die Säure ist identisch mit der von Hoogewerff und van Dorp (1) durch Abspaltung von Carboxyl aus der Methylchinolinsäure (aus Lepidin) erhaltenen *Picolinmonocarbonsäure* (Schmelzpunkt 209 bis 210°) und der von Oechsner de Coninck (2) durch Oxydation von β-Collidin aus Brucin gewonnenen *Homoïsonicotinsäure* (Schmelzpunkt 211°) und ergiebt auch, wie diese beiden, bei weiterer Oxydation Cinchomeronsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Letztere Säure läfst sich auch durch gemäfsigte Oxydation des *Aldehydcollidins* mittelst übermangans. Kaliums gewinnen. Aus Vorstehendem folgert Dürkopf, dafs im Aldehydcollidin *(Methyläthylpyridin)* die beiden Alkylgruppen in β-γ-Position zu einander stehen. Im Lepidin mufs wegen dessen Ueberführbarkeit in Cinchomeronsäure das Methyl in γ-Stellung sich befinden, woraus sich für die *Methylchinolinsäure* und die *Hämoïsonicotinsäure* die Constitutionsformeln $N\equiv[-CH=CH-C(CH_3)=C(CO_2H)-C(CO_2H)=]$ resp. $N\equiv[-CH=CH-C(CH_3)=C(CO_2H)-CH=]$ ergeben. Danach wären dem Aldehydcollidin und dem daraus durch Reduction hervorgehenden *Copellidin* (3) die folgenden Formeln beizulegen : $N\equiv[-CH=CH-C(CH_3)=$

(1) JB. f. 1881, 754. — (2) JB. f. 1882, 1080; f. 1884, 653. — (3) Siehe ‘33.

$C(C_2H_5)-CH=]$ resp. $NH=[-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH(C_2H_5)-CH_2-]$. Der hieraus folgenden Identität des Aldehydcollidins mit dem β-Collidin (1) (aus Brucin) steht noch der groſse Unterschied in den Siedepunkten der beiden Basen entgegen.

Amine der aromatischen Reihe.

P. Grieſs (2) bezeichnete eine neue Gruppe von Basen, die aus m-Phenylenoxaminsäure (3) und ähnlichen Säuren durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 3 Methylgruppen entstehen, als *Acidammoniumbasen*. Diese Basen stehen in gewisser Beziehung in ihrer Constitution den Betaïnen nahe, mit welchen sie auch in vielen anderen Punkten sehr übereinstimmen. — *m-Oxalamidotrimethylphenylammonium*, $C_6H_4=[-NH_{[1]}-C_2O_3-N_{[3]}(CH_3)_3-] . 3^1/_2H_2O$, wird durch etwa 8 tägiges Stehenlassen der Mischung einer Lösung von 1 Thl. *m-Phenylenoxaminsäure* in, mit wässeriger Kalilauge versetztem, Methylalkohol mit 2 Thln. Jodmethyl gebildet. Zu ihrer Isolirung wird mit Jodwasserstoff angesäuert, der Methylalkohol verjagt, der Rückstand eingedampft bis er beim Erkalten zu einer Krystallmasse des Jodhydrats erstarrt, dieses aus Wasser umkrystallisirt, sodann aus wässeriger Lösung mit kohlens. Silber die freie Base gefällt und letztere aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Die Base erscheint aus Wasser in langen, perlmutterglänzenden, unregelmäſsig sechsseitigen dicken Tafeln oder Säulen, aus concentrirter wässeriger Lösung auf Alkoholzusatz in zugespitzten rhombischen Prismen. Sie löst sich in Wasser, namentlich in der Wärme sehr leicht, nicht in Aether, schmeckt stark bitter. Das Krystallwasser entweicht bei 115° leicht, während in höherer Temperatur unter Gasentwickelung eine neue, flüchtige *Base* entsteht, die sich leicht in Alkohol löst und daraus in vierseitigen

(1) Oechsner de Coninck, JB. f. 1882, 1080. — (2) Ber. 1885, 2408. — (3) Klusemann, JB. f. 1874, 848.

Täfelchen krystallisirt. Das oben erwähnte *jodwasserstoffs. m-Oxalamidotrimethylphenylammonium*, $C_{11}H_{14}N_2O_3 . HJ . H_2O$, krystallisirt in langen weifsen Nadeln und löst sich sehr leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{14}N_2O_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln oder kleine Prismen vor. Aus der wässrigen Lösung der Base fällt, freies Jod enthaltende Jodwasserstoffsäure ein *Perjodid* in schwarzbraunen Mikrokrystallen aus. — *p-Oxalamidotrimethylphenylammonium*, C_6H_4=[$-NH_{[1]}-C_2O_3-N_{[4]}(CH_3)_3-$] . $2^1/_2H_2O$, wird ganz analog der m-Verbindung aus *p-Phenylenoxaminsäure*, C_6H_4=[$-NH_{[1]}C_2O_2(OH)$, $-NH_{2[4]}$], gewonnen, welche letztere Derselbe durch Erhitzen von Oxalsäure mit einer wässerigen Lösung von salzs. p-Phenylendiamin darstellte. Die Base krystallisirt in weifsen, glänzenden Nadeln oder langen, schmalen Blättchen, löst sich leicht in heifsem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in selbst kochendem Alkohol, nicht in Aether; sie schmeckt schwach bitter. Mit Säuren giebt sie gut krystallisirende *Salze*, wie auch die isomere Base, mit Platin- und Goldchlorid Doppelverbindungen. — Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf die, aus Bernsteinsäure und salzs. *m-Phenylendiamin* zu erhaltende *m-Phenylensuccinaminsäure*, C_6H_4=[$-NH_{[1]}-C_4H_4O_2(OH)$, $-NH_{2[3]}$], entstehende *m-Succinamidotrimethylphenylammonium*, C_6H_4=[$-NH_{[1]}-C_4H_4O_3-N_{[3]}(CH_3)_3-$] . $1^1/_2H_2O$, krystallisirt in weifsen, sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die schon von kaltem Wasser sehr leicht aufgenommen werden. Dasselbe stimmt in allen sonstigen Charakteren mit den zuvor genannten Basen sehr nahe überein.

Nach A. Pinner (1) kommt den aus der Reaction von *Acetessigäther* und *Amidinen* resultirenden Körpern nicht die früher von Ihm (2) angenommene, sondern die Constitution RC≡[=N-C(OH)=CH-C(CH_3)=N-] zu, wonach dieselben directe Derivate der früher erwähnten Substanz $C_4H_4N_2$ = CH≡[=N-CH=CH-CH=N-] sind. Diese steht zum Pyridin in ähnlicher Beziehung

(1) Ber. 1885, 759. — (2) JB. f. 1884, 596.

wie letzteres zum Benzol. In entsprechender Weise würde sich von jener eine trimolekulare Blausäure (Kyanidin ?), CH≡[=N-CH=N-CH=N-], ableiten. Von letzterem Körper ist die aus Essigsäureanhydrid und Propionamidin u. s. w. erhaltene Base $C_8H_{13}N_3$ = $(C_2H_5)C$≡[=N-C(CH_3)=N-C(C_2H_5)=N-] (1) wahrscheinlich ein Derivat. Die von obiger Grundsubstanz $C_4H_4N_2$ abstammende Körperklasse nennt Derselbe „*Pyrimidine*". Der aus *Benzamidin* und Acetessigäther erhaltenen Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ (2) kommt danach der Name *Phenylmethyloxypyrimidin* und die Formel $(C_6H_5)C$≡[=N-C(CH_3)=CH-C(OH)=N-] zu. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Er besitzt keine ausgesprochen basischen Eigenschaften. So ergeben die Lösungen in Salzsäure und Schwefelsäure beim Verdunsten wieder die unveränderte Substanz, nicht aber *Salze* derselben. Das *Dichromat* und das *Pikrat* lassen sich durch Fällung gewinnen. Aus alkalischer Lösung läſst sich der Körper durch Aether nicht ausziehen. Sein *Chloroplatinat* (2) bildet gelbe, sehr schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser und in verdünnter Salzsäure lösliche Nadeln. Das Dichromat, $(C_{11}H_{10}N_2O)_2 . H_2Cr_2O_7 . 5H_2O$, stellt orangerothe, dicke, schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser lösliche, bei etwa 150° dunkel werdende und bei 177° schmelzende Krystalle vor. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{10}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt in gelben seideglänzenden Nadeln aus. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, färbt sich bei 185° braun und schmilzt bei 189°. Wird die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ einige Zeit mit Acetanhydrid und essigs. Natrium gekocht, sodann in kaltes Wasser gegossen, mit überschüssiger Natronlauge versetzt, mit Aether ausgezogen und dieser verjagt, so hinterbleibt das *Acetylderivat*, $C_{11}H_9N_2O(C_2H_3O)$, als ein in Wasser und Alkalien unlösliches Oel, welches im Exsiccator nach mehreren Tagen zu einer strahlig-krystallinischen, bei 40 bis 41° schmelzenden Masse erstarrt. Das schon früher beschriebene *Chlorid*, $C_{11}H_9N_2Cl$ (3), löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer

(1) JB. f. 1884, 595. — (2) JB. f. 1884, 596. — (3) JB. f. 1884, 596.

in Petroleumäther. — Vermischt man gleiche Moleküle *Malonsäureäther*, salzs. *Benzamidin* und Natronlauge, so resultirt nicht ein *Dioxypyrimidin*, RC≡[=N–C(OH)=CH–C(OH)=N–], sondern beim Verdampfen der Lösung zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol *saures malons. Benzamidin*, $C_7H_8N . C_3H_4O_4 . ^1/_2 H_2O$. Dasselbe erscheint aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen, welche sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether lösen und bei 135° unter Zersetzung schmelzen. — Derselbe (1) hat auch andere *Amidine* in *Pyrimidinderivate* überzuführen gesucht, was bei allen angewendeten aufser dem *Formamidin* gelungen ist, und zwar in der früher (2) für das Benzamidin beschriebenen Weise, nur dafs bei Anwendung der Amidine der *Fettreihe* meistens die klar gebliebene Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung zum Krystallisiren gebracht werden mufste, während bei Anwendung von *aromatischen* Amidinen sich die entstehenden Pyrimidinderivate nach kurzer Zeit aus der Reactionsflüssigkeit in glänzenden, kleinen Nadeln ausschieden. — Während sich sonst immer bei Versetzen der mit Acetessigäther vermischten concentrirten, wässerigen Lösung der salzs. Amidine mit Natronlauge zunächst eine völlig klare Lösung ergiebt, ohne dafs dabei Ammoniak entweicht, liefert Formamidin bei gleichen Versuchsbedingungen unter Ammoniakentwicklung statt des *Methyloxypyrimidins*, CH≡[=N–C(CH_3)=CH–C(OH)=N–], eine ölige Masse. Wurde das Natriumhydrat durch kohlens. Natrium ersetzt und 14 Tage stellen lassen, so war das anfangs obenauf schwimmende Oel (Acetessigäther ?) verschwunden und am Boden des Gefäfses befand sich ein theilweise erstarrtes Oel. Das nach einigen weiteren Wochen fast völlig fest gewordene Oel ergab durch Umkrystallisiren aus Aether lange, seideglänzende, breite Nadeln. Dieselben werden aufser durch Wasser von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, von Säuren und Alkalien nicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt ist 70 bis 71° und die Zusammensetzung führt

(1) Ber. 1885, 2845. — (2) JB. f. 1884, 596.

auf den *Cyanacetessigäther*, $(CH_3)C(CN)CHCO_2(C_2H_5)$, hin. — Das schon früher beschriebene Product $C_6H_8N_2O$ aus *Acetamidin* und Acetessigäther ist mit *Dimethyloxypyrimidin* zu bezeichnen und seine Formel: $(CH_3)C\equiv[=N-C(CH_3)=CH-C(OH)=N-]$ zu schreiben. Es schmilzt bei 192°. — *Propionamidin* und Acetessigäther ergeben leicht das *Aethylmethyloxypyrimidin*, $(C_2H_5)C\equiv[=N-C(CH_3)=CH-C(OH)=N-]$, welches feine weiſse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 160° bildet. Dasselbe besitzt wie alle Oxypyrimidine basische und saure Eigenschaften. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_{10}N_2O \cdot HCl$, stellt dicke, sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösliche Prismen vor, die bei 240 bis 246° unter Zersetzung schmelzen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_{10}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, bildet gelbe, dicke, bei 236° unter Zersetzung schmelzende Prismen und zersetzt sich mit kochendem Wasser unter Bildung von Ammoniumplatinchlorid. — *Succinimidinchlorhydrat*, $HCl \cdot NH=[-C(=NH)-CH_2-CH_2-C(=NH)-]$, ergiebt bei mehrmöchentlichem Stehen mit der berechneten Menge Acetessigäther und kohlens. Natrium glänzende Krystalle von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N_3O_2$, deren Constitution wahrscheinlich die folgende ist: $CH(CO_2H)=C(CH_3)-N=[-C(=NH)-CH_2-CH_2-C(=NH)-]$. — Derselbe hat das *Phenylmethyloxypyrimidin* (1) eingehender untersucht. Sein *Silbersalz* ergiebt sich in unreinem Zustande bei Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak zu einer heiſsen wässerigen oder alkoholischen Lösung von Phenylmethyloxypyrimidin. Der weiſse körnig krystallinische Niederschlag wird von überschüssigem Ammoniak und Salpetersäure sehr leicht gelöst. Ein *Bromadditionsproduct*, $C_{11}H_{10}N_2O \cdot Br_4$, scheidet sich, wenn eine Chloroformlösung des Pyrimidins mit Brom versetzt wird, in gelben, glänzenden Nadeln aus. Es riecht schwach nach Brom, zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen. Bei 233° wird es weiſs, bei 240° schwarzbraun, bei 245° schmilzt es unter starker Zersetzung. In kochendem Alkohol löst sich das Product langsam unter Zersetzung auf.

(1) Vgl. oben, S. 839.

In der Kälte krystallisirt sodann das *Bromid*, $C_{11}H_9N_2Br$, in farblosen, glänzenden, durchsichtigen, bei 260° schmelzenden Nadeln aus. Die Reduction des Phenylmethyloxypyrimidins ist durch nascirenden Wasserstoff nicht erreicht worden, wohl aber durch langsame Destillation mit 10 Thln. Zinkstaub. Das braune Destillat löste sich der Hauptmenge nach in Salzsäure; das Filtrat wurde fractionirt mit Platinchlorid gefällt. Die späteren Niederschläge, welche hellgelb waren und unter Zersetzung bei 190° schmolzen, wurden mit Natronlauge zersetzt, die Base mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand schnell zu farblosen, bei 74 bis 78° schmelzenden Nadeln des *Phenylmethylpyrimidins*, $(C_6H_5)C\equiv[=N-C(CH_3)=CH-CH=N-]$, erstarrte. Das *Platinsalz* enthält 5 Mol. Wasser und schmilzt bei 190°. Chromsäure und Eisessig, sowie Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Kaliumpermangant in alkalischer Lösung greifen das Phenylmethyloxypyrimidin nicht an, während es von letzterem Oxydationsmittel in saurer Flüssigkeit leicht in Benzamid übergeführt wird. Wird das Chlorid, $C_{11}H_9N_2Cl$ (1), des Oxypyrimidins — das *Phenylmethylchlorpyrimidin* — in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht der *Aethyläther*, $C_{11}H_9N_2(OC_2H_5)$, des Oxypyrimidins. Vortheilhafter läſst sich dieser — das *Phenylmethyläthoxypyrimidin* — gewinnen durch einstündiges Kochen des Chlorpyrimidins mit Natriumalkoholat, Verjagen des Alkohols, Verdünnen mit Wasser, Ausziehen mit Aether, Ueberführung des Verdunstungsrückstandes des letzteren in das schwer lösliche Jodhydrat, wiederholtes Umkrystallisiren des letzteren, Zersetzen mit Natronlauge, abermaliges Aufnehmen mit Aether und Destillation. Die Verbindung bildet farblose, durchsichtige, dicke, bei 30 bis 31° schmelzende, bei 300 bis 301° unzersetzt siedende Prismen, welche sich nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol, Aether und Säuren lösen. Die salzs. Lösung des Aethers, welche sich auf Wasserzusatz trübt, ergiebt beim Abdampfen das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_9N_2(OC_2H_5) . HCl . 2H_2O$, in feinen, weiſsen, sehr leicht löslichen Nadeln.

(1) JB. f. 1884, 596.

Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 86°, das wasserfreie unter Zersetzung in Phenylmethyloxypyrimidin und Chloräthyl bei 148 bis 149°. Aus der salzs. Lösung des Phenylmethyläthoxypyrimidins fällt dessen *Platindoppelsalz*, $[C_{11}H_9N_2(OC_2H_5) . HCl]_2 . PtCl_4$, auf Zusatz von Platinchlorid allmählich in sternförmig gruppirten, gelbrothen Prismen aus, welche bei 197° unter stürmischer Zersetzung schmelzen, kaum in kaltem Wasser löslich sind und sich beim Kochen oder Stehenlassen mit angesäuertem Wasser unter Bildung von Ammoniumplatinchlorid zersetzen. Mäſsig verdünnte Jodwasserstoffsäure scheidet aus der salzs. Lösung des Aethers dessen *Jodhydrat*, $C_{11}H_9N_2(OC_2H_5) . HJ . {}^1/_2 H_2O$, in gelben, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heiſsem Wasser löslichen und daraus in langen gelben Nadeln krystallisirenden Prismen vom Schmelzpunkt 143,5° ab. Phenylmethylchlorpyrimidin ergiebt bei ${}^1/_2$ stündigem Erwärmen mit Anilin *salzs. Phenylmethylpyrimidinanilid*, $C_{11}H_9N_2(NHC_6H_5)$, welches aus der Alkohollösung des Rohproductes durch Aether gefällt und aus Salzsäure umkrystallisirt werden kann. Die derart gewonnenen feinen, langen Nadeln schwärzen sich bei 236° und schmelzen unter Zersetzung bei 240°. Der Schmelzpunkt der freien Base ist 150 bis 153°, derjenige des *Nitrats* 85 bis 87°.

Ch. Wellington und B. Tollens (1) stellten *saure Sulfate* einiger *aromatischer Amine* dar. — *Saures schwefels. Anilin* $C_6H_5NH_2 . H_2SO_4$ resultirte aus einem Gemische von 1 Mol. Anilin und $4^1/_2$ Mol., mit einem Thl. Wasser verdünnten Schwefelsäurehydrats durch gelindes Abdampfen in Plättchen, die beim Liegen auf porösen Thonplatten an feuchter Luft einen Theil ihres Säuregehaltes einbüſsten, ebenso bei schnellem Waschen mit absolutem Alkohol und Aether. — *Saures schwefels. p-Toluidin* $C_7H_7NH_2 . H_2SO_4$ wird in analoger Weise unter Anwendung von $3^1/_2$ Mol. Säurehydrat in Krystallen erhalten, die nach abwechselndem Liegen an feuchter Luft auf Thonplatten und im Schwefelsäureexsiccator, sowie Trocknen bei 70° obige Zusammensetzung zeigten. Durch zweimaliges Umkrystallisiren

(1) Ber. 1885, 3311.

aus Wasser ging das saure Salz fast vollständig in das neutrale über. — *Saures schwefels. o-Toluidin* $C_7H_7NH_2 . H_2SO_4$ wurde unter Anwendung von 10½ Mol. Säurehydrat in obiger Weise in Krystallen gewonnen.

S. M. Losanitsch (1) hat durch Einwirkung von Gemischen von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf *aromatische Amine* einen directen Ersatz der *Amidogruppe* durch die *Halogene* erreicht. Dabei entstehen aufser den Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe auch solche der Phenole und ein beträchtlicher Theil der Amine geht in theerige Massen über. *Anilin* ergab beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, welche nach und nach zugesetzt wurde, in salzs. Lösung *Monochlorbenzol* und *Monochlorphenol*, in Bromwasserstoffsäurelösung *Monobrombenzol*, *p-Dibrombenzol* und *o-Monobromphenol*. Eine heifse Eisessiglösung von Anilin ergab beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure bis zum Auftreten von Joddampf *Monojodbenzol* und wenig *Monojodphenol*. Behandelt man *o-* und *p-Toluidin* in der oben für Anilin angegebenen Weise mit Salzsäure und Salpetersäure, so ergeben sich *o-* und *p-Monochlortoluol*, aber keine Chlorkresole. *p-Mononitroanilin* ergiebt beim Kochen seiner Eisessiglösung mit Königswasser *p-Monochlornitrobenzol*. Setzt man einer heifsen Eisessiglösung von *Tribromanilin* (Schmelzp. 119°) so viel Königswasser zu, dafs reichlich Chlor auftritt, und destillirt im Wasserdampfstrome, so resultirt *Monobromtrichlorbenzol*, $C_6H_2BrCl_3$, welches aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° krystallisirt. Ersetzt man die Salzsäure durch Bromwasserstoffsäure und verfährt sonst wie soeben angegeben, so entsteht *Tetrabrombenzol* vom Schmelzpunkt 95°. Als der kochenden Eisessiglösung desselben Tribromanilins nach einander Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure hinzugefügt und längere Zeit gekocht wurde, wobei sich ziemlich viel Joddampf entwickelte, schied sich aus der erkalteten Lösung *Dibromdijodbenzol*, $C_6H_2Br_2J_2$, in weifsen, bei 103° schmelzenden Nadeln aus. Auch die *aromatischen Kohlenwasser-*

(1) Ber. 1885, 39.

stoffe und viele andere Verbindungen lassen sich in der angegebenen Weise halogenisiren.

E. Nölting und E. Wild (1) berichteten über die directe Ueberführung *primärer Amine* in *Mononitrophenole*. Die Methode zur Verwandlung von *Diazoverbindungen* in Dinitrophenole durch Erwärmen der ersteren mit Salpetersäure führt bei Anwendung von nur 1 Mol. dieser Säure zu den Mononitrophenolen. Bis jetzt wurde die Reaction studirt beim *Anilin*, dem *p-* und *o-Toluidin* und *α-Naphtylamin*. Die Art des Operirens war stets ungefähr die gleiche wie beim Anilin. Von diesem wurden 93 g in 150 bis 200 g Schwefelsäure von 66° Be. und 2 Litern Wasser gelöst, nach dem Kühlen mit Eis 69 g salpetrigs. Natrium hinzugefügt, nach einigem Stehenlassen 119 g Salpetersäure von 1,335 spec. Gewicht zugesetzt und bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht. Destillirt man sodann mit Wasserdampf, so geht *o-Mononitrophenol* über und es bleibt das *p-Derivat* im Rückstande. *m-Mononitrophenol* liefs sich nicht nachweisen. Als 107 g p-Toluidin analog den 93 g Anilin behandelt wurden, ging bei der Destillation mit Wasserdampf *m-Mononitro-p-kresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[4]}(NO_2)_{[3]}$, über (Schmelzp. 33,5°). Der Rückstand enthielt etwas Dinitrokresol. o-Toluidin liefert bei gleicher Behandlung im Destillat *m-Mononitro-o-kresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[2]}(NO_2)_{[5]}$, vom Schmelzpunkt 69,5°, im Rückstand Dinitro-o-kresol. *α*-Naphtylamin ergab das mit Wasserdampf flüchtige, bei 128° schmelzende *o-Mononitro-α-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)_{[1]}(NO_2)_{[2]}$, neben Dinitronaphtol. Ein isomeres Mononitronaphtol trat nicht auf.

B. Kühn (2) berichtete weiter (3) über die Einwirkung von *Phenylisocyanat (Carbanil)* auf *Amidoverbindungen*. Während die einfachen *Amide einwerthiger Säuren* mit Carbanil unter gewöhnlichem Druck Additionsproducte bilden, ausgenommen Formamid, gab von den *substituirten Säureamiden* bis jetzt nur *Acetanilid* ein Additionsproduct. *Benzanilid*, *Formanilid* und *Benznaphtalid* wirken nur unter erhöhtem Druck

(1) Ber. 1885, 1338. — (2) Ber. 1885, 1476. — (3) JB. f. 1884, 503.

auf Carbanil ein. Bei 4 stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Benzanilid und Carbanil auf 180 bis 200° im geschlossenen Rohre entsteht *symmetrisches Benzenyldiphenylamidin* (1) (Schmelzpunkt 144°). Formanilid ergab bei gleicher Behandlung Carbanilid (Schmelzpunkt 235°) und Phenylcarbylamin, Benznaphtalid geruchlose, harzige Producte, aus denen sich keine krystallinischen Körper gewinnen liefsen. Den Schmelzpunkt des Benznaphtalids (Benznaphtylamids) fand Derselbe unterschiedlich von Ebell (2) zu 161 bis 162° statt 156°. Während sich trockenes Acetanilid bei gewöhnlichem Druck zu Carbanil unter Bildung von *Diphenylacetylharnstoff* addirt, erfolgt unter erhöhtem Druck bei 200° eine eigenthümliche Reaction. Es entsteht Diphenylharnstoff und ein unschmelzbarer, in der Hitze verkohlender gelber Körper, den die gewöhnlichen Lösungsmittel nicht aufnehmen. Aus heifsem Nitrobenzol krystallisirt der letztere in mikroskopischen Prismen. — Diamine reagiren leicht mit Carbanil. Auf Zusatz von 2 Mol. Phenylisocyanat zu einer ätherischen Lösung von *Toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 99° fällt sofort *Diphenyltoluylendiharnstoff*, $C_7H_6=[-NH-CO-NHC_6H_5]_2$, als weifser, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform unlöslicher Niederschlag aus, den Eisessig nur spurenweise aufnimmt. Durch Behandeln mit heifsem Anilin liefert die Verbindung Carbanilid. Oberhalb 300° schmilzt der Harnstoff und bei stärkerem Erhitzen entwickelt er Carbanilgeruch. Der in entsprechender Weise aus *m-Phenylendiamin* entstehende *Diphenylphenylendiharnstoff*, $C_6H_4=[-NH-CO-NHC_6H_5]_2$, hat die gleichen Eigenschaften. *Diphenyldiphenylendiharnstoff*, $[-C_6H_4NH-CO-NHC_6H_5]_2$, wird durch Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen von 1 Mol. *Benzidin* und 2 Mol. Phenylisocyanat als weifser Niederschlag erhalten. Derselbe löst sich nur in starker Schwefelsäure und in Anilin. Aus letzterem krystallisirt er in concentrisch gruppirten spitzen, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln. Kochendes Anilin scheint ihn nicht zu zersetzen.

(1) Döbner, JB. f. 1882, 552. — (2) JB. f. 1874, 761.



